

SÉRIE A, N° 1813

N° D'ORDRE :

2679

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LAURENT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES
RÉACTIONS EN SOLUTION ORGANIQUE. EMPLOI DU
POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1938** devant la Commission d'examen.

20 JUIN 1938

MM. PASCAL..... *Président.*

E. DARMOIS..... } *Examineurs.*
PRÉVOST..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, EDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1813

N° D'ORDRE :

2679

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LAURENT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES
RÉACTIONS EN SOLUTION ORGANIQUE. EMPLOI DU
POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1938** devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*

E. DARMOIS..... }
PRÉVOST..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE.	BLAISÉ.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSCQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
AUGER.	LAPICQUE.		

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. G. B.).
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
G. JULIA.....	† Théorie analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY..	† Pétrographie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.....	Physique (P. G. B.).
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH....	† Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	† Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. G. B.).	VALIRON.....	Mathématiques générales.
L. DUNOYER.....	† Optique appliquée.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLERMOND.	† Botanique.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	VAVON.....	Chimie organique.
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	† Chimie minérale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MA MÈRE

A Monsieur ANDRÉ CHRÉTIEN

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences
de l'Université de Strasbourg.

A Monsieur le Professeur

PAUL PASCAL

Correspondant de l'Institut.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES RÉACTIONS EN SOLUTION ORGANIQUE EMPLOI DU POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE

Par PIERRE LAURENT

INTRODUCTION

Le pouvoir inducteur spécifique (p. i. s.) ne figure pas parmi les nombreuses propriétés physiques dont la variation est couramment utilisée par les chimistes pour déceler des réactions entre deux corps en solution.

Ce fait ne surprend pas si l'on se souvient que cette propriété physique est mal définie parce que fonction de nombreuses variables, et que sa mesure est délicate et nécessite une installation peu commune.

Cependant, l'usage en chimie du p. i. s. doit être fécond. En effet, si deux molécules polaires sont introduites dans un solvant non ionisant et si ces deux molécules peuvent se combiner, la répartition des charges doit être différente dans l'édifice correspondant au composé d'addition et dans le groupement formé par les deux molécules primitives voisinant. Par suite, le moment électrique doit être modifié, ce qui se traduira par une variation du p. i. s.

Cette éventualité exclut l'usage de l'eau, solvant à grand pouvoir ionisant, et conduit à utiliser des solvants organiques à faible p. i. s. : benzène, éther, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, sulfure de carbone. L'emploi de solvants organiques aura de plus l'avantage de faire rencontrer des composés dont l'existence est incompatible avec la présence d'humidité.

Les méthodes de mesure du p. i. s. élaborées par les physiciens sont déjà nombreuses ⁽¹⁾. Leurs principes sont très divers : méthodes des capacités (définition du p. i. s. de Faraday), méthodes des forces (formule de Coulomb), méthodes des vitesses (théorie électromagnétique de Maxwell), méthodes de pont (Nernst) et enfin, méthodes de résonance et méthodes hétérodynes.

Les méthodes modernes permettent des mesures très précises qui ne sont généralement faites qu'en vue de déterminer un p. i. s. pour des buts théoriques. Elles restent en général à l'usage des physiciens et aucune n'a sa place dans un laboratoire de chimie.

J'ai utilisé le principe du pont de Nernst qui nécessite l'installation la plus simple et, par suite, la plus accessible au chimiste.

Nernst employait comme détecteur un téléphone ; j'utilise un galvanomètre, d'où nécessité de redresser le courant de détection. De plus, le vibreur de Nernst, dont le courant est très irrégulier et qui devient inutilisable avec le galvanomètre, est remplacé par un générateur d'oscillations entretenues.

L'emploi du galvanomètre élimine l'équation personnelle, qui est considérable avec le téléphone, et permet, comme nous le verrons, d'utiliser une méthode graphique qui détermine l'équilibre du pont d'une manière très précise.

⁽¹⁾ Je publierai prochainement une monographie sur les méthodes de mesure du p. i. s.

La méthode ainsi modifiée a fait l'objet d'une publication de A. Chrétien (1) (1).

J'ai perfectionné progressivement les différents organes de l'installation primitive de manière à rendre les mesures plus commodes, et à augmenter la précision des résultats. En particulier, j'ai remplacé l'oscillateur à couplage serré par un générateur d'ondes sinusoïdales, et le condensateur étaloné par un condensateur à variation rectiligne de capacité. De plus, j'ai introduit un système de compensation très utile qui étend considérablement le champ d'application de la méthode.

A l'aide de cette méthode, j'ai recherché les combinaisons formées par deux corps organiques mis en solution dans un même solvant organique.

On suit, par la méthode des variations dites continues, le p. i. s. du mélange en proportions variables des deux solutions primitives.

Cette étude est limitée à la recherche de caractères acides ou de caractères basiques. Une partie des résultats obtenus a fait l'objet de trois notes aux comptes rendus (84) (85) (86).

Ce travail a été effectué entièrement au laboratoire de M. A. Chrétien, Maître de Conférences de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

M. Chrétien a inspiré et suivi mes recherches avec un intérêt constant sans me ménager ses judicieuses critiques. Je suis heureux de lui exprimer mon affectueuse reconnaissance.

J'ai bénéficié d'une aide matérielle comme Boursier d'Etat d'abord, puis comme Boursier de la Caisse nationale de la recherche scientifique. Je prie tous ceux qui ont ainsi contribué à faciliter mes efforts de trouver ici l'assurance de toute ma gratitude.

Je prie MM. les membres de la commission d'examen d'agréer l'expression de mes vifs remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury.

(1) Toutes les références sont rassemblées à la fin du mémoire, p. 86.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LE POUVOIR INDUCTEUR SPÉCIFIQUE EST UTILISABLE POUR LA MÉTHODE DES VARIATIONS CONTINUES

J'ai employé la méthode des variations dites continues pour rechercher, par la mesure du pouvoir inducteur spécifique (p. i. s.), si deux corps réagissent en solution organique.

P. Job a fait une étude approfondie (2) sur la méthode des variations continues et précisé les conditions nécessaires pour tirer de son emploi des conclusions sûres.

Si la propriété physique choisie dépend des constituants simples, elle doit être une fonction linéaire de la concentration de chacun d'eux dans leur mélange. Dans le cas où les corps ne se combinent pas, la propriété d'un mélange est donnée alors par la règle d'additivité.

Cas de mélanges binaires.

La propriété doit varier linéairement depuis l'un des constituants purs jusqu'à l'autre.

Silberstein (3) a montré, par un calcul basé sur des considérations thermodynamiques et faisant intervenir le champ électrique, que le p. i. s. se range parmi les propriétés additives à condition que les mélanges se produisent sans variation de volume.

Rollinski (4) a constaté qu'il en est ainsi pour les systèmes suivants dont les constituants ne comportent pas d'association moléculaire :

benzène—sulfure de carbone,
 benzène—tétrachlorure de carbone,
 benzène—éther,
 tétrachlorure de carbone—sulfure de carbone.

Silberstein (3) avait obtenu de même une variation rectiligne du p. i. s. dans le couple benzène-phénylacétate d'éthyle ainsi que Williams et Krcbma (5) pour les couples :

benzène—toluène,
 benzène—tétrachlorure de carbone,
 chlorobenzène—bromobenzène.

Par contre, dans de nombreux cas, au lieu d'une droite, l'expérience donne une courbe. Ce phénomène se rencontre par exemple pour les systèmes benzène-chlorobenzène et

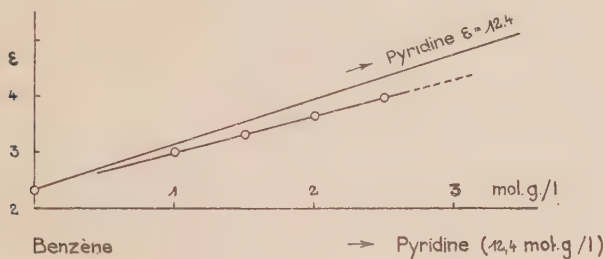


Fig. 1.

benzène-quinoléine (Rollinski) (4). Le p. i. s. mesuré est toujours inférieur à celui que donnerait la loi de Silberstein. Rollinski a montré que ces écarts sont imputables à l'association ; Eggers (6) antérieurement mettait en cause de légères variations de volume.

La convexité de la courbe expérimentale semble augmenter quand le p. i. s. de l'un des constituants augmente. J'ai rencontré un phénomène analogue pour les systèmes pyridine-benzène, phénol-benzène, aniline-benzène, pyridine-tétrachlorure de carbone, phénol-tétrachlorure de carbone, aniline-tétrachlorure de carbone, aniline-éther et phénol-

éther. La figure 1 représente le diagramme pyridine-benzène. Le p. i. s. de la pyridine est 12,4 (Schlundt) (7). J'ai dû me limiter à faire des mesures pour des concentrations

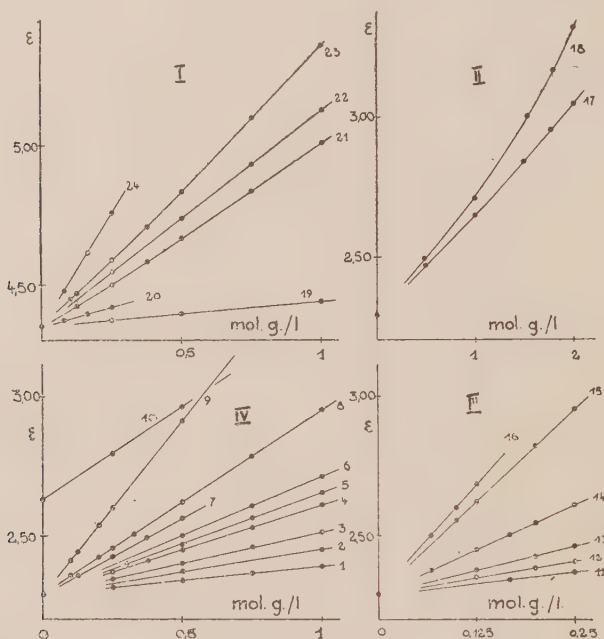


Fig. 2.

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. Acide acétique. | 13. Naphtylamine.. |
| 2. <i>m</i> -Toluidine. | 14. Dinitro 2,4 phénol. |
| 3. Diphenylamine. | 15. <i>o</i> -Nitraniline. |
| 4. Phénylhydrazine. | 16. <i>m</i> -Nitraniline. |
| 5. Pyrrol. | 17. Aniline. |
| 6. Phénol. | 18. Phénol. |
| 7. Quinoléine. | 19. Ac. benzoïque. |
| 8. Pyridine. | 20. Ac. anthranilique. |
| 9. <i>o</i> -Nitrophénol. | 21. Aniline. |
| 10. Pyridine (en CS ₂). | 22. Pyridine. |
| 11. β-Naphtol. | 23. Phénol. |
| 12. (C ⁶ H ⁵) ₂ NNH ₂ . | 24. <i>o</i> -Nitrophénol. |

relativement faibles, les mesures à des concentrations plus élevées n'étant plus suffisamment précises avec la technique employée. Les points expérimentaux se placent sur une

courbe située au-dessous de la droite des mélanges. Cette courbe se confond avec une droite pour les faibles concentrations. Pratiquement, tous les couples se comportent ainsi pour des concentrations inférieures à 1 mol.-g. par litre. La figure 2 rassemble quelques-unes des courbes obtenues avec des solutions benzéniques (II, III, IV) ou éthérées (I). On voit que pour de faibles concentrations, la variation du p. i. s. est bien rectiligne ⁽¹⁾.

Cas de mélanges ternaires.

Dans le cas particulier où les molécules ne sont pas associées les mélanges ternaires conduisent au résultat suivant : on mélange x cm³ d'une solution contenant n mol.-g. par litre d'un corps de poids moléculaire A, de densité d_A et de p. i. s. ε_A , à $(1 - x)$ cm³ d'une solution contenant p mol.-g. par litre d'un corps de poids moléculaire B, de densité d_B et de p. i. s. ε_B . Si ε_s est le p. i. s. du solvant et ε celui du mélange, la loi de Silberstein se traduit, pour ce mélange, par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{pB}{d_B} - \frac{nA}{d_A}\right)\varepsilon_s + \varepsilon_A \frac{nA}{d_A} - \varepsilon_B \frac{pB}{d_B}}{1000} \cdot x + \frac{\varepsilon_s \left(1000 - \frac{nB}{d_B}\right) + \varepsilon_B \frac{pB}{d_B}}{1000}$$

qui est de la forme $\varepsilon = ax + b$.

Si l'on considère comme constituants simples les solutions binaires, dans les limites où leur p. i. s. varie linéairement avec la concentration, le p. i. s. de leur mélange doit aussi varier linéairement quand on passe de l'une des solutions primitives à l'autre, puisque l'association, quand elle existe, est ici proportionnelle à la concentration.

⁽¹⁾ Cette observation s'étend aux résultats obtenus par Smith (8) pour des solutions benzéniques de trichlorure de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine.

J'ai vérifié qu'il en est bien ainsi, dans la limite des concentrations primitives utilisées, pour de nombreux couples de solutions.

Toutes les mesures sont faites à $20^{\circ} \pm 0^{\circ}1$. Le solvant est toujours le même pour les deux solutions primitives.

Représentation graphique. — Chaque solution dont on mesure le p. i. s. ε est faite en mélangeant un volume x de l'une des solutions primitives et un volume $(1 - x)$ de l'autre. On porte x en abscisse et ε en ordonnée.

Le volume total est pris arbitrairement égal à 18 cm^3 pour des raisons de commodité.

Dans de nombreux cas, le p. i. s. ne suit pas la règle des mélanges, mais sa variation se traduit par deux, ou même trois tronçons rectilignes.

Les concentrations restant toujours dans les limites définies plus haut (elles ne dépassent généralement pas $1,5 \text{ mol.-g.}$ par litre) on peut admettre qu'une variation du p. i. s. ne suivant pas la règle des mélanges est l'indice d'une réaction chimique. Il va sans dire que les diagrammes obtenus sont à interpréter avec prudence comme pour toute autre propriété physique utilisable pour la méthode des variations continues.

J'ai rassemblé ci-dessous des exemples de couples de solutions pour lesquels le p. i. s. suit la règle des mélanges. Aucune réaction chimique n'est mise en évidence. Ce fait était généralement à prévoir d'après le choix des corps mis en présence.

Nitrobenzène—Pyridine. — Quand on mélange une solution de nitrobenzène à une solution équimoléculaire de pyridine (solutions benzéniques, la concentration est $0,25 \text{ mol.-g.}$ par litre) le p. i. s. s'abaisse linéairement du nitrobenzène à la pyridine (fig. 3 points ●; tabl. 1) (1).

(1) Les données numériques sont rassemblées à la fin du mémoire, p. 73.

Le nitrobenzène est purifié par deux distillations $E_{(760)} = 210^\circ$.

Nitrométhane—Pyridine. — Si, au nitrobenzène, on substitue le nitrométhane, on observe encore une variation rectiligne du p. i. s. (solutions benzéniques à 0,5 mol.-g. par litre) (fig. 3, points $\circ$; tabl. 2).

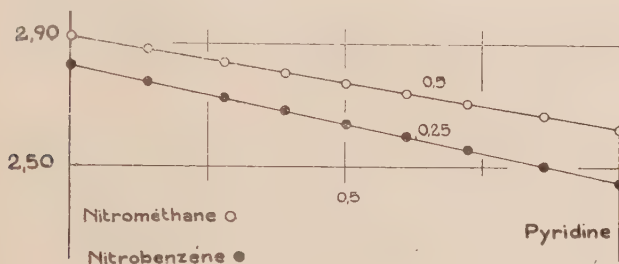


Fig. 3.

Le nitrométhane est distillé deux fois sur de l'anhydride phosphorique. La fraction retenue passe à 101° (760).

Triphénylamine— β -Dinitrophénol. — Le p. i. s. s'élève linéairement quand on passe de la triphénylamine au

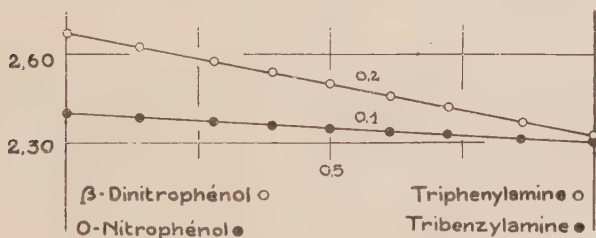


Fig. 4.

β -dinitrophénol (solutions benzéniques équimoléculaires à 0,2 mol.-g. par litre) (fig. 4, points $\circ$; tabl. 3).

Le β -dinitrophénol est purifié à partir du produit R. A. L. de Kuhlmann. Une cristallisation dans le chloroforme est suivie d'une autre dans le benzène. Le produit fond alors à 63° . La triphénylamine (produit B. D. H.) est recristallisée

dans le benzène, puis dans l'éther. Le produit utilisé fond à 126°.

Tribenzylamine—o-Nitrophénol. — On observe encore une variation rectiligne du p. i. s. Deux séries de mesures en solutions benzéniques équimoléculaires pour 0,1 et 0,2 mol.-g. par litre (fig. 4, points ●; tabl. 4 et 5).

La tribenzylamine de Kahlbaum est recristallisée dans l'alcool, puis dans l'éther. Le point de fusion trouvé est 91°.

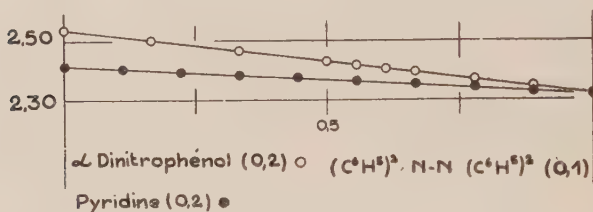


Fig. 5.

Tétraphénylhydrazine—Dinitro 2,4 phénol. — La variation du p. i. s. est rectiligne entre la tétraphénylhydrazine et le dinitro 2,4 phénol en solutions benzéniques (fig. 5, points ○; tabl. 6).

Tétraphénylhydrazine—Pyridine. — Si on substitue la pyridine au dinitro 2,4 phénol, le phénomène observé reste analogue : le p. i. s. diminue linéairement quand on passe de la pyridine à la tétraphénylhydrazine (fig. 5, points ●; tabl. 7).

La tétraphénylhydrazine est recristallisée deux fois dans le benzène. Le point de fusion est alors d'environ 146°.

Acétylacétate d'éthyle—Pyridine. — Si on ajoute une solution de pyridine à une solution équimoléculaire d'acétylacétate d'éthyle (solutions benzéniques à 0,5 mol.-g. par litre) la variation du p. i. s. est représentée par une droite (fig. 6, tabl. 8) quand on passe de l'acétylacétate d'éthyle à la pyridine.

L'acétylacétate d'éthyle est purifié par sa combinaison bisulfite. La partie non combinée est éliminée à l'éther.

Peu avant son emploi, on régénère l'acétylacétate, qui est soumis ensuite à une distillation sous pression réduite.

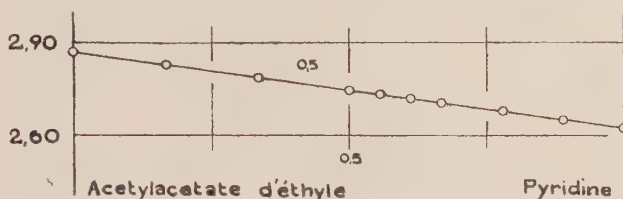


Fig. 6.

Remarque. — L'acétylacétate d'éthyle est susceptible à basse température de prendre la forme énolique. L'hydrogène énolique est alors remplaçable par un métal alcalin. Cette acidité ne se manifeste pas ici.

Quinone. — J'ai considéré quatre couples comprenant la quinone (solutions benzéniques équimoléculaires : 0,166 mol.-g. par litre), le deuxième constituant étant le

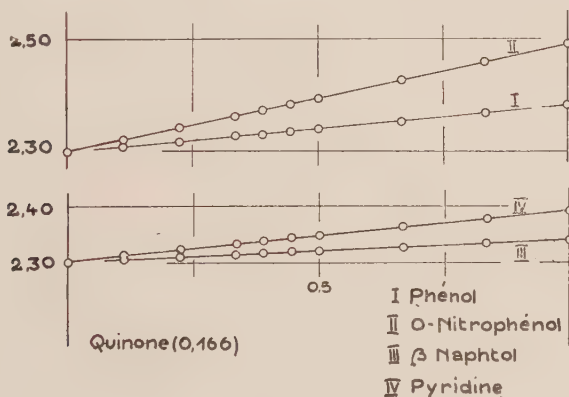


Fig. 7.

phénol, l'o-nitrophénol, le β -naphtol ou la pyridine. Dans chaque cas, le p. i. s. présente une variation rectiligne quand on passe de l'une des solutions primitives à l'autre (fig. 7, tabl. 9 à 12). Par suite, aucun composé n'apparaît.

Différents composés binaires ont été mis en évidence pour la quinone par analyse thermique, dont l'un avec le phénol (Biltris) (9), (Jackson et Cœnlager) (10), (Meyer) (11).

La quinone est recristallisée dans le benzène et le produit est ensuite sublimé par petites quantités. Le point de fusion est alors 115°5.

Remarque. — Pour tous les couples de solutions faisant l'objet de cette étude pour lesquels le p. i. s. ne suit pas la règle des mélanges, le diagramme est remarquablement toujours formé de deux ou trois tronçons rectilignes (Deux couples seulement font exception : phénol-pyridine (p. 45) et phénol-pipéridine (p. 58), qui donnent des courbes).

Ce fait apparaît comme marquant l'absence de dissociation des composés ainsi mis en évidence en solution.

Je me suis limité à vérifier l'absence de dissociation pour deux couples seulement : phénol-aniline (p. 31) et triphénylméthane-pyridine (p. 49). L'étude ainsi développée montre que les composés décelés jouissent d'une stabilité apparaissant comme parfaite ⁽¹⁾.

(1) Dans un autre cas où la dissociation n'intervient pas, nous avons présenté une étude analogue, A. Chrétien et moi (12), pour les complexes iodoazotés du type $[I^2, X^2]$, X étant une base organique azotée.

CHAPITRE II

MÉTHODE DE MESURE

Le dispositif de mesure est essentiellement constitué par un pont de Nernst (13) (fig. 8) comportant, comme on le sait, des capacités, des résistances, un excitateur et un détecteur.

1. — Les capacités.

L'une des branches du pont est constituée par un condensateur variable à air (C), isolé au verre de silice. Cette capacité reste invariable au cours d'une série de mesures.

L'autre bras du pont comporte un condensateur variable à air étalonné (E), à variation rectiligne de capacité. Le cadran de lecture est divisé en 200 grades et un vernier permet la lecture du $1/20$ de grade. Un démultiplicateur assure un maniement doux et facile. On peut ainsi aisément atteindre la précision donnée par le vernier.

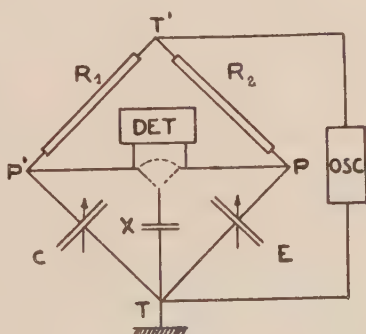


Fig. 8.

Le condensateur de mesures (fig. 9) est essentiellement constitué par deux disques de nickel pur distants d'environ 0 mm. 5. La surface utile des armatures est de 14 cm² 5 et la capacité de l'ordre de 23 cm. La cuve diélectrique est un cylindre de verre fermé par un couvercle rodé. Son diamètre est 6 cm et sa hauteur 7 cm environ.

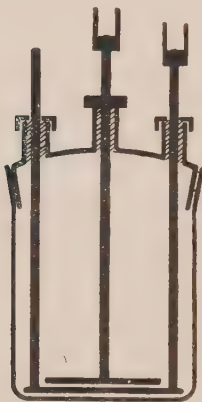


Fig. 9.

Le couvercle est muni de trois tubulures dans lesquelles sont scellées les tiges en nickel supportant les armatures. La tubulure centrale est munie en plus d'une vis et d'un écrou permettant de faire varier l'écartement des deux plateaux et de maintenir cet écartement fixe. Un repère sur le rodage indique l'azimut le plus favorable à la fermeture. Les armatures sont mises en circuit par de petits godets à mercure. Les bornes du condensateur sont dans une atmosphère relativement humide. Un cylindre de paraffine coulé sur le couvercle élimine les conductivités qui en résultent. Avant chaque expérience cette paraffine est flambée.

2. — Les résistances.

Les deux bras du pont R_1 et R_2 sont constitués par des résistances liquides de même valeur, restant identiques à elles-mêmes : solution de mannite et d'acide borique (0,5 mol.-g. par litre pour chaque constituant) dont le coefficient de température est très faible (Nernst) (13). L'électrolyte est contenu dans deux tubes verticaux aussi identiques que possible : deux burettes de précision de même volume dont la longueur utile est la même. Le tube plonge dans du

mercure (fig. 10) qui constitue l'une des électrodes; l'autre électrode est un disque de cuivre platinisé porté par une tige de cuivre. La résistance, de longueur $l = 48$ cm, est de 25 000 ohms environ.

Remarque. — L'égalité des deux résistances est établie dans des conditions aussi voisines que possible de celles d'utilisation.

Pour cela, chaque résistance est mise successivement dans un circuit comprenant une self fixe et un transformateur. On fait passer dans ce circuit un courant de même fréquence que celle utilisée dans les mesures (le courant est fourni par l'oscillateur lui-même) et on vérifie l'égalité des deux courants induits, préalablement redressés, au moyen du galvanomètre.

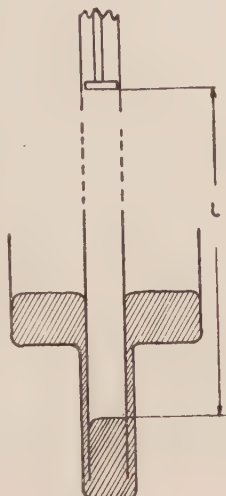


Fig. 10.

3. — Excitation.

Elle est obtenue par un oscillateur de fréquence musicale dont le schéma est représenté par la figure 11. J'utilise le type classique à circuit de grille accordé et à couplage lâche, afin d'obtenir une oscillation pratiquement sinusoïdale. Le tube électronique est alimenté sous une tension de 240 volts. La capacité de grille C_1 est de 0,01 μ f. Le transformateur H_1H_2 est à circuit magnétique ouvert; ses selfs sont de 20 (H_1 circuit de grille) et de 10 henrys (H_2 circuit de plaque). Le transformateur T est de rapport 1/1 et comporte sur l'un de ses circuits une capacité de 0,002 μ f pour éviter l'amortissement du circuit de plaque.

La fréquence d'environ $N = 1\,000$ pour une valeur de C_2 égale à $0,002\ \mu\text{f}$ est réglable par la capacité C_2 . L'emploi

d'une fréquence musicale évite les inconvénients dus à l'effet pelliculaire.

L'utilisation d'oscillations aussi pures que possible élimine l'incertitude qui se présente dans la mesure du p. i. s. par suite de la présence d'harmoniques toujours très nombreux dans un montage à couplage serré.

L'excitation du pont est réalisée par influence et, par suite, le pont est isolé

électriquement. Il en résulte l'avantage de mettre le galvanomètre à l'abri des irrégularités provenant de contacts désordonnés de causes diverses.

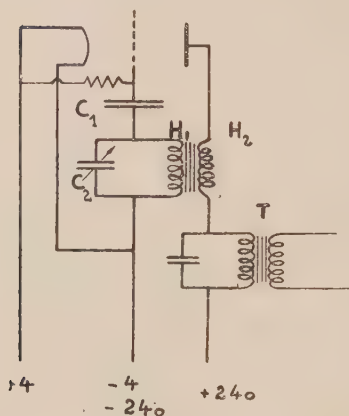


Fig. 11.

4. — Le système de détection.

Il se compose d'un redresseur et d'un galvanomètre.

Le courant à mesurer arrive au primaire d'un transformateur à fer T (fig. 12), de rapport $1/1$, dont le courant secondaire est redressé par une valve électronique simple et conduit au galvanomètre. Le redresseur est monté sur paraffine. Le courant de détection agit donc par influence sur le galvanomètre, ce qui met ce dernier à l'abri des perturbations accidentelles produites dans le pont.

Le galvanomètre est à cadre mobile et comporte un double enroulement. L'un est

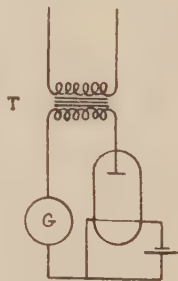


Fig. 12.

relié au redresseur, l'autre sert à obtenir l'amortissement critique. Ses caractéristiques sont :

Résistance du circuit de mesure.	2 546 ohms
Durée d'oscillation simple . . .	2,2 secondes

Les déviations sont appréciées sur une échelle placée à 2 m. du galvanomètre : dans ces conditions un déplacement du spot de 1 mm. est produit par un courant de $3,24 \times 10^{-7}$ mA.

5. — Le système de compensation.

Lors de l'équilibre du pont dans les mesures, le galvanomètre ne revient jamais au zéro, par suite de causes diverses dont l'une, en particulier, est le courant d'émission propre du filament du tube redresseur. Ce courant, qui est très faible, est très constant et de l'ordre de 3×10^{-5} mA. De plus, lorsque le diélectrique du condensateur de mesure est l'air et quelques solvants organiques purs, une légère déviation s'ajoute à celle du courant d'émission de la valve. Cette déviation ne perturbe pas la mesure dont le but est de déterminer la capacité correspondant à l'équilibre.

Par contre, quand le diélectrique est formé par des solutions relativement concentrées, une certaine conductivité altère l'équilibre du pont. Or, une conductivité même très faible donne une déviation minimum telle que le spot sort de l'échelle de mesures. Une solution simpliste, pour éviter cet inconvénient considérable, consiste à déplacer le zéro du galvanomètre. Elle n'est pas à employer, car elle se fait aux dépens de la sensibilité et de la fidélité de l'instrument.

Je ramène le spot au zéro par un courant réglable de sens inverse de celui du courant de détection. Le dispositif utilisé (fig. 13) peut être considéré comme un double potentiomètre.

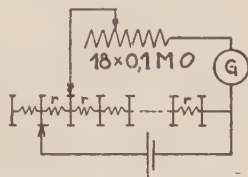


Fig. 13.

Il comprend deux circuits. Le premier porte un accumulateur de 2 volts et une série de 9 résistances (r) égales chacune à 10.000 ohms. On peut à volonté mettre de 1 à 9 de ces résistances en circuit. L'autre comporte un contact variable qui permet de prendre la différence de potentiel sur un nombre choisi de résistances r , une résistance variable de 18 fois 100.000 ohms, et le galvanomètre. Ce dispositif shunte le

galvanomètre par une résistance très élevée et, par suite, ne modifie pas la sensibilité du circuit de mesure.

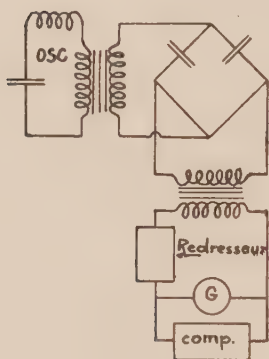


Fig. 14.

Remarques. — 1° Les minima trouvés en utilisant ce système de compensation ne diffèrent pas d'une manière appréciable des minima trouvés en l'absence de ce système, qui n'altère donc pas la précision des mesures.

2° On pourrait compléter avantageusement ce système de compensation par l'addition au circuit du galvanomètre d'une série de résistances plus petites que celles qui ont été utilisées, par exemple de 9 résistances de 10.000 ohms. La compensation serait ainsi, dans beaucoup de cas, plus facile à réaliser.

La figure 14 représente le schéma général de l'installation. Tous les organes sensibles aux variations de capacité extérieures occupent des positions invariables à l'intérieur de cages de Faraday soigneusement reliées au sol, en particulier les capacités, l'oscillateur et le redresseur. Toutes les armatures fixes des condensateurs variables sont de même reliées au sol.

Les contacts.

J'ai rencontré de très grandes difficultés pour la réalisation de bons contacts durables. Un contact défectueux provoque dans le galvanomètre des irrégularités rendant toute mesure impossible. Le montage se trouvant dans un laboratoire de Chimie, et par suite exposé à des vapeurs corrosives, toute connexion réalisée par la pression de deux pièces métalliques s'altère rapidement. Par suite, j'ai dû souder tous les contacts fixes et remplacer tous les contacts mobiles par des contacts à mercure. Néanmoins, la révision systématique des connexions devait être faite périodiquement.

Pratique des mesures.

Le condensateur de mesure est immergé partiellement dans un thermostat à eau ($20^{\circ} \pm 0^{\circ}1$), chauffé électriquement, comportant un régulateur classique. Le bac métallique (aluminium) est relié au sol. Pendant la mesure on supprime tout courant électrique dans le dispositif de chauffe.

L'oscillateur et le pont sont mis en communication électrique par deux moyens successifs :

une double clef qui assure un contact instantané. Elle sert à se rapprocher grossièrement de l'équilibre du pont sans soumettre le galvanomètre à de fortes secousses ;

un double cavalier permet un contact permanent par des godets de mercure.

Le circuit de compensation comprend de même une clef simple et un cavalier, pour éviter le même inconvénient.

L'ensemble des commandes est monté sur un socle en paraffine à portée de main de l'opérateur.

On se rapproche grossièrement de l'équilibre en agissant sur les clefs et le condensateur étalon, et en faisant intervenir

le courant de compensation. Puis on met les contacts permanents et on amène le spot à sa position minima et, au moyen du système de compensation, au voisinage du zéro. A ce moment l'indication du condensateur étalon donne une valeur approximative de la capacité relative à l'équilibre du

pont. Cette valeur est cependant meilleure que celle appréciée au moyen du téléphone comme organe de détection.

L'opération qui suit permet de déterminer d'une manière précise la capacité relative à l'équilibre du pont.

On note graphiquement la déviation du spot en fonction de la capacité au voisinage de l'équilibre, en faisant toujours varier cette dernière dans le même sens.

La figure 15 reproduit l'une des courbes obtenues.

Ces courbes ont une allure

parabolique. Les milieux des cordes parallèles à l'axe des capacités se trouvent sur une parallèle à l'axe des déviations. Cette parallèle coupe l'axe des capacités en un point A dont l'abscisse donne la graduation exacte du condensateur étalon correspondant à l'équilibre du pont.

Théoriquement, la mesure d'un p. i. s. résulte de la détermination de deux de ces courbes, la capacité à mesurer X étant mise successivement en parallèle sur les capacités C et E (fig. 8, p. 13). Pratiquement, ces déterminations sont répétées plusieurs fois; au total, la mesure d'un p. i. s. est acquise avec le maximum de certitude en $1/4$ d'heure.

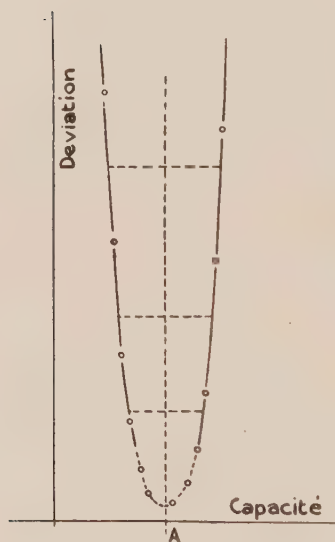


Fig. 15.

Remarques. — 1°) L'ouverture des courbes ainsi obtenues croît en même temps que la grandeur des capacités en équilibre sur les bras du pont. Par suite, le p. i. s. d'un diélectrique donné est obtenu avec une précision variable. Il existe un intervalle de capacités pour lequel l'ouverture des courbes permet avec un minimum de mesures d'atteindre toute la précision accessible. Pour l'installation utilisée, la capacité optima est de 0,0006 μ f pour chaque bras du pont.

2°) L'emploi d'un condensateur étalon à variation rectiligne de capacité permet de réduire considérablement l'incertitude sur l'équilibre du pont qui résulte d'une certaine dissymétrie des courbes. Ce défaut est fortement accentué dans le cas des condensateurs à « loi du carré » qui sont courants dans le commerce.

Une courbe expérimentale peut se représenter par l'équation :

$$y = x^4 + bx^2 + m$$

pour les unités choisies, m dépendant du courant de compensation et b de la grandeur des capacités en équilibre. Pour toutes les courbes obtenues on a :

$$1,5 < b < 1,9.$$

La dérivée de cette fonction croît très vite.

En un point donné, la courbe expérimentale peut se déduire de la courbe théorique par une translation ΔS qui dépend de l'erreur faite sur ce point. Dans tous les cas considérés, cette translation vérifie l'inégalité :

$$\Delta S < \frac{0,8}{y'}.$$

Pour les unités choisies, la limite supérieure de l'écart résultant de l'erreur systématique de lecture du condensateur étalon est 0,8. Il en résulte un déplacement de 1 mm de diamètre rectiligne, soit 1/20 d'unité de graduation, ce qui cor-

respond à 2 0/00 des capacités appréciables lors de l'équilibre, dans le cas le plus défavorable.

Solutions. — Les solutions simples sont préparées dans les ballons jaugés avec une burette contrôlée. Les burettes utilisées sont graduées au 1/20 de centimètre cube. Pour mesurer les volumes des solutions mises en œuvre, l'évaporation est réduite au minimum — certains des solvants sont très volatils — à l'aide d'un système de remplissage par burettes et siphons.

Précision des résultats.

Mesure absolue d'un p. i. s. — La formule de Nernst fait intervenir le p. i. s., k_0 , d'un liquide étalon connu. Il nous a paru nécessaire de faire des mesures absolues pour déterminer le p. i. s. du liquide étalon choisi.

Le condensateur de mesure X, le diélectrique étant l'air, est mis en dérivation sur les condensateurs E et C (fig. 8, p. 13). On note les capacités E_1 et E_2 — ou des quantités proportionnelles — correspondant aux équilibres.

Soit :

$$\delta_a = E_1 - E_2.$$

On répète la même expérience : l'écartement des plateaux n'ayant pas varié, le diélectrique étant le liquide à étudier, les capacités correspondant aux équilibres étant E'_1 et E'_2 ,

soit :

$$\delta_b = E'_1 - E'_2.$$

On obtient ainsi un couple de valeurs δ_b , δ_a . On refait le même groupe d'expériences pour des écartements variables des plateaux du condensateur de mesure X ; à chaque groupe correspond un couple de valeurs δ_b , δ_a . Si on porte en ordonnée les valeurs de δ_b et en abscisse les valeurs correspondan-

tes de δ_a (fig. 16), tous les points s'alignent remarquablement sur une droite dont le coefficient angulaire mesure le p. i. s. du liquide étudié; on a en effet en première approximation

$$\delta_b = k\delta_a,$$

l'écartement des plateaux restant faible par rapport aux dimensions des surfaces. Cette droite devrait passer par l'origine. En fait elle n'y passe pas et l'écart est bien supérieur aux erreurs expérimentales habituellement observées. Cette anomalie est due à une dissymétrie du pont impossible à éviter pratiquement. Par suite, lors de l'équilibre du pont, la capacité mesurée $\delta_a = E_1 - E_2$ est en réalité égale à $2X + \gamma$, γ étant une capacité parasite fixe, résultant en particulier de la dissymétrie du montage de l'appareil. On a donc :



Fig. 16.

$$\delta_a = 2X + \gamma$$

$$\delta_b = 2kX + \gamma$$

d'où :

$$\delta_b = k\delta_a - (k - 1)\gamma.$$

Le coefficient angulaire de la droite correspondant à cette relation est encore le p. i. s. du liquide étudié.

On trouve ainsi $k_0 = 2,287$ à 20° pour le benzène. Le recueil de constantes le plus récent (*Constances diélectriques, Moments électriques*, par P. Debye et H. Sack, Paris, 1937, p. 9) indique, à 20° , $k_0 = 2,2862$ pour une fréquence (1 500) comparable à celle utilisée ici. L'accord est très satisfaisant.

La précision du nombre que nous avons trouvé a été déterminée en portant les points expérimentaux correspondant aux couples de valeurs δ_b, δ_a sur un graphique à grande échelle. On trace les deux droites de pente extrême en tenant compte du plus grand nombre de points possible. La différence des coefficients angulaires de ces deux droites n'atteint pas 0,001.

Remarque. — La capacité parasite γ n'intervient pas dans le calcul d'un p. i. s. par la formule de Nernst où figurent seulement les différences $d - d'$ et $d_0 - d'$, formées à partir des égalités :

$$\begin{aligned} d &= 2kX + \gamma \\ d_0 &= 2kX + \gamma \\ d' &= 2X + \gamma \end{aligned}$$

La moyenne des mesures de p. i. s. de solvants divers rapportées au benzène donne également des résultats très concordants avec les mesures sélectionnées dans le recueil de Debye et Sack, comme le montre le tableau suivant :

	Laurent	Debye et Sack
Ether éthylique	4,34	4,335
Tétrachlorure de carbone	2,25	2,2409
Sulfure de carbone	2,63	2,630
Cyclohexane	2,10	2,012 (à 25°)
Chloroforme	4,73	4,723 (à 25°)
Toluène	2,31	2,31 (à 18°)
Chlorobenzène	5,68	5,685
Décaline	2,16	2,1542 (à 25°)
Tétraline	2,94	2,943 (à 25°)

La formule de Nernst :

$$k = (k_0 - 1) \frac{d - d'}{d_0 - d'} + 1$$

nécessite la connaissance de quatre variables :

k_0 est le p. i. s. du liquide étalon.

d' , d_0 , et d représentent la différence des capacités du condensateur variable lors de l'équilibre du pont (le condensateur de mesure étant mis en parallèle successivement avec chaque bras du pont), le diélectrique étant respectivement l'air (d'), le liquide étalon (d_0), et le liquide étudié (d).

Par suite de l'usage d'un condensateur à variation rectiligne de capacité, il est possible de remplacer, dans la formule de Nernst, les différences de capacités par les différences (d) des indications (E) du tambour gradué qui leur sont proportionnelles.

Comme nous l'avons déjà indiqué (p. 21) l'écart maximum observé sur la mesure de E est toujours inférieur à 1/20 d'unité de graduation. On a donc :

$$\Delta E < 1/20 \quad \text{et} \quad \Delta d = \Delta d' = \Delta d_0 < 1/10$$

La limite supérieure de l'erreur relative est :

$$\frac{\Delta k}{k} < \frac{\Delta k_0}{k_0 - 1} + \frac{2\Delta d}{d_0 - d'} + \frac{2\Delta d}{d - d'} \quad (1)$$

elle devient, si le liquide étalon est le benzène ($k_0 = 2,287$) :

$$\frac{\Delta k}{k} < \frac{0,001}{1,287} + \frac{2}{10} \left(\frac{1}{d - d'} + \frac{1}{d_0 - d'} \right).$$

Pour les différents étalonnages employés, $d_0 - d'$ a pour limite inférieure 29,4.

$d - d'$ peut se déduire de la formule de Nernst. On a :

$$d - d' = \frac{k - 1}{k_0 - 1} (d_0 - d') \quad \text{ou} \quad d - d' = 29,4 \frac{k - 1}{1,287}.$$

En remplaçant dans l'expression (1) on obtient une limite supérieure de l'erreur relative en fonction de la constante diélectrique mesurée :

$$\frac{\Delta k}{k} < \frac{1}{1000} + \frac{1}{294} \left(1 + \frac{1,3}{k-1} \right).$$

Le tableau ci-dessous résume les résultats de ce calcul :

k	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	6	
$\frac{\Delta k}{k}$	0,78	0,76	0,75	0,74	0,73	0,72	0,72	0,72	%

Quant à l'erreur absolue, le calcul donne comme limite supérieure de 0,02 à 0,05.

En réalité cette limite est trop élevée parce que les différences $d - d'$ et $d_0 - d'$ sont faibles et figurent au dénominateur dans l'expression (1). En pratique les points s'alignent avec une précision supérieure à 0,01 dans le cas où le solvant a un p. i. s. relativement faible (benzène notamment).

Purifications.

1. — Solvants.

Benzène. — Le benzène est le solvant le plus fréquemment employé ; aussi sa purification est-elle l'objet de soins tout particuliers. Il s'agit d'obtenir un produit aussi identique que possible à lui-même et exempt de toute impureté active.

Le produit de départ est le « benzène exempt de thiophène » de Poulenc, qui ne donne effectivement aucune réaction avec l'isatine. Il est d'abord agité avec du cuivre en poudre, puis distillé deux fois sur du chlorure de calcium. Le produit obtenu est conservé sur du sodium filé. Le p. i. s. mesuré en valeur absolue (p. 22) est alors 2,287.

Ether. — L'emploi de l'éther est parfois rendu nécessaire par la très faible solubilité de certains réactifs dans le ben-

zène. Le produit de départ est l'éther ordinaire de Poulenc dont la principale impureté est l'alcool. Pour l'éliminer, on agite 4 volumes d'éther avec 1 volume d'acide sulfurique à 50 o/o. Après décantation, l'éther est agité avec du carbonate de sodium, puis une distillation donne le produit final qui est conservé sur du sodium filé. Le p. i. s. est alors 4,34 (Debye et Sack indiquent 4,335).

Tétrachlorure de carbone. — La plupart des corps organiques considérés ont une solubilité du même ordre dans le benzène et dans le tétrachlorure de carbone. Ces deux solvants, qui ne sont pas polaires, présentent donc ici un intérêt comparable. Cependant, le tétrachlorure de carbone est souvent utilisé après le benzène pour vérifier que le produit final de la réaction est indépendant de la nature du solvant.

Le produit de départ est le tétrachlorure de carbone « pur » de Poulenc qui renferme parfois des impuretés acides ou sulfurées. Une ébullition au réfrigérant à reflux en présence d'une solution aqueuse de permanganate de potassium élimine ces impuretés. Après décantation, le produit est distillé, puis séché, sur du chlorure de calcium. On le conserve au contact de chlorure de calcium. Au moment de l'usage, on s'assure que le corps est bien anhydre par addition de sodium filé; aucun dégagement n'apparaît alors immédiatement. Le produit ainsi obtenu a pour p. i. s. 2,25 à 20° (Debye et Sack indiquent 2,2409).

Les deux solvants suivants ne sont utilisés qu'exceptionnellement : le premier, le cyclohexane, en raison de son prix très élevé (nous l'avons payé 450 francs le kilogramme, en 1933); le second, le sulfure de carbone ne peut être employé que dans des cas particuliers, car il réagit souvent avec les corps mis en œuvre ici.

Le cyclohexane « pur » de Poulenc est distillé deux fois et séché sur de l'anhydride phosphorique. Le point d'ébullition constant est 81°. La mesure du p. i. s. donne alors 2,10 (Debye et Sack indiquent 2,012 à 25°).

Pour le sulfure de carbone, on part du produit « pur pour analyses » de Poulenc. Ce produit est purifié par agitation en présence de chlorure mercureux et de mercure, suivie de deux distillations sur du suif. Le p. i. s. est alors égal à 2,63 à 23° (Debye et Sack indiquent 2,630).

Les purifications des solvants suivent les indications rassemblées dans l'ouvrage de Th. Weyl, *Les méthodes de la Chimie Organique* », 4, 167 (Dunod, Paris, 1914).

2. — Réactifs.

Phénol. — « L'acide phénique neige » de Poulenc subit trois distillations consécutives dans un appareil rodé. La fraction retenue passe entre 182°8 et 182°9; on la conserve à l'abri de l'humidité.

o-Nitrophénol. — Le produit « pour analyses » de Poulenc est dissous à chaud dans le benzène. Il reste un insoluble: la solution filtrée cristallise par refroidissement. Le produit est ensuite recristallisé dans l'alcool, puis dans le benzène. Le point de fusion est alors 44°5.

Dinitro 2,4 phénol. — Le produit de départ est l' α -dinitrophénol R. A. L. de Kuhlmann. Il est jaune clair. Deux cristallisations, l'une dans l'éther, l'autre dans l'alcool, donnent un produit presque incolore fondant à 114°.

Aniline. — L'aniline « pour analyses » de Poulenc est fractionnée par une série d'ébullitions. La fraction retenue qui distille à 182°8 est conservée à l'abri de la lumière. Après un an, une légère coloration jaune est à peine observable.

Pyridine. — La pyridine « pure » de Poulenc contenait des quantités appréciables d'eau. Elle a été distillée, puis placée pendant un mois sur de la potasse fréquemment remplacée. Ensuite quatre distillations dans un appareil rodé (trois sur de la potasse et une sur de la baryte anhydre) fixent le point d'ébullition normal à 115°8. La pyridine ainsi obtenue est conservée à l'abri de l'humidité.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

CARACTÈRES ACIDES

1. — Réactif : Aniline et bases analogues.

o-Nitrophénol—Aniline.

Le p. i. s. d'une solution d'*o*-nitrophénol s'abaisse linéairement par addition d'une solution d'aniline; le solvant

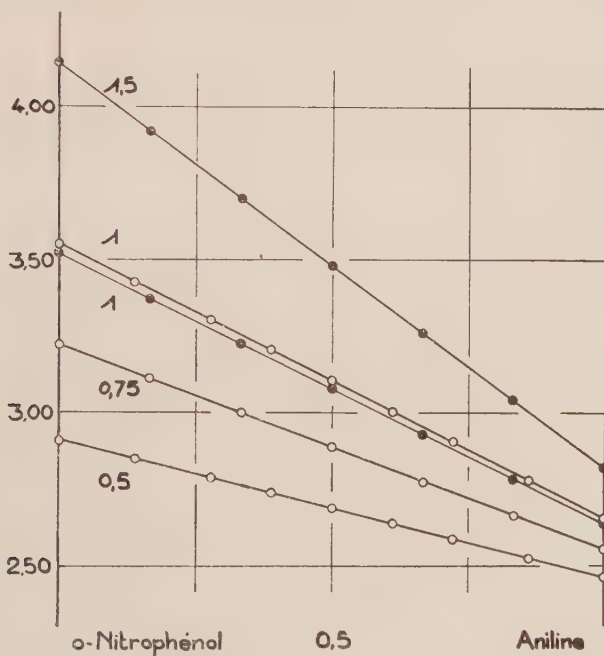


Fig. 17.

commun est le benzène. Trois séries de mesures avec des solutions initiales équimoléculaires : 0,5 ; 0,75 et 1 mol.-g. par litre (fig. 17, points O ; tabl. 13 à 15).

On obtient de même une droite en substituant comme solvant le tétrachlorure de carbone au benzène. Deux séries de mesures, la concentration commune aux deux solutions étant 1 et 1,5 mol.-g. par litre (fig. 17, points ● ; tabl. 16 et 17).

Tout se passe donc comme si, dans les conditions expérimentales adoptées, les solutions mixtes d'*o*-nitrophénol et d'aniline suivaient la règle des mélanges. Les deux corps ne paraissent pas réagir.

L'analyse thermique du système binaire faite par R. Kermann et O. Rhodinis (14) montre que les seules phases solides sont l'*o*-nitrophénol et l'aniline.

Dinitro 2,4 phénol—Aniline.

Par addition d'aniline le p. i. s. d'une solution d' α -dinitrophénol diminue tout d'abord très lentement, puis plus rapi-

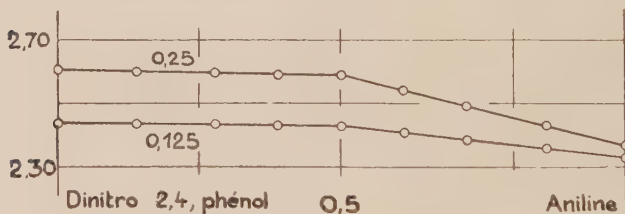


Fig. 18.

dement (fig. 18, tabl. 18 et 19). La courbe est formée de deux parties rectilignes dont l'intersection a pour abscisse $x = 0,5$.

Deux séries de mesures en solution équimoléculaire : 0,25 et 0,125 mol.-g. par litre.

Le p. i. s. d'une solution d' α -dinitrophénol additionnée d'une solution d'aniline ne suit donc pas la règle des mélanges. Ce fait paraît imputable à la formation d'un composé à partir d'une molécule d' α -dinitrophénol et d'une molécule d'aniline.

La combinaison $C^6H^3(NO^2)^2OH$, $C^6H^5NH^2$ a été obtenue par analyse thermique (Kremann) (15). Elle fond avec congruence vers 75° .

Phénol—Aniline.

Une solution de phénol dans le benzène additionnée d'une solution d'aniline conserve un p. i. s. très sensiblement constant jusqu'à l'addition d'un volume de solution d'aniline à deux volumes de solution de phénol; puis le p. i. s.

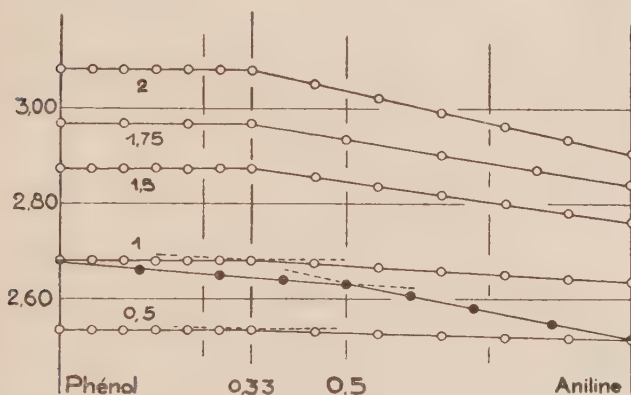


Fig. 19.

s'abaisse linéairement jusqu'à la solution d'aniline. Le phénomène est observé pour cinq séries de solutions équimoléculaires, 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 1,75 et 2 mol.-g. par litre.

La brisure des deux droites s'accroît à mesure que le titre commun aux deux solutions primitives est plus élevé. Son abscisse reste remarquablement fixe à $x = 0,33$ (fig. 19, tabl. 20 à 24).

Si on prend comme solvant le tétrachlorure de carbone, la courbe présente encore deux parties rectilignes et leur intersection a toujours pour abscisse $x = 0,33$. J'ai fait quatre séries de mesures, les concentrations communes aux deux

solutions primitives sont 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 mol.-g. par litre (fig. 20, tabl. 26 à 29).

En solution dans le cyclohexane le phénol et l'aniline donnent un diagramme (non représenté) analogue au diagramme obtenu avec le tétrachlorure de carbone. Trois séries de mesures pour 0,25 ; 0,5 et 0,75 mol.-g. par litre (tabl. 30 à 32).

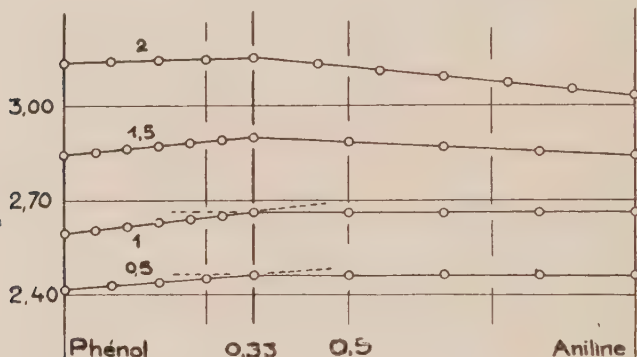


Fig. 20.

L'éther utilisé comme solvant conduit à un diagramme comparable aux précédents : courbe formée de deux tronçons rectilignes présentant une cassure très nette pour $x = 0,33$. Sept séries de mesures ; la concentration commune aux deux solutions primitives est 0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 et 1,5 mol.-g. par litre (fig. 21, tabl. 33 à 39). Ici le p. i. s. diminue toujours par addition d'aniline au phénol.

D'après cette étude, le p. i. s. d'une solution de phénol additionnée d'aniline varie en s'éloignant toujours notablement de la règle des mélanges. Le phénomène s'observe pour des solvants très différents ; l'un d'eux, l'éther, présente un moment électrique notable.

Ce résultat a même été confirmé avec le pétrole lampant, qui est un mélange.

Pour chaque solvant, les mesures portent sur différentes valeurs des concentrations équimoléculaires ; le rapport des concentrations extrêmes atteint jusqu'à 12 dans le cas de l'éther.

Toutes ces mesures donnent un résultat concordant : la courbe présente toujours un seul point remarquable d'abscisse fixe $x = 0,33$. L'existence, en solution dans le benzène,

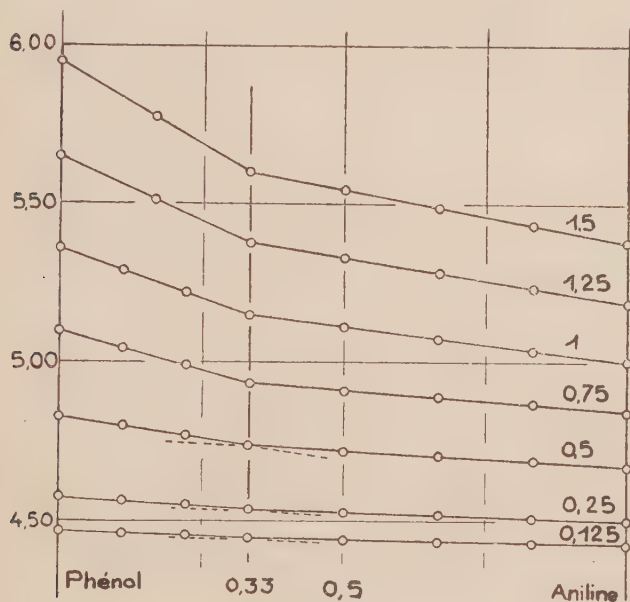


Fig. 21.

le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, l'éther, le pétrole lampant, d'un composé renfermant 2 mol.-g. de phénol pour 1 mol.-g. d'aniline, paraît donc bien établie.

L'étude de solutions primitives non équimoléculaires montre que le composé formé n'est pas dissocié : en effet la cassure, qui correspond toujours à la solution pour laquelle la concentration du complexe est maxima, vient se placer à l'abscisse correspondant à la formule du composé. Par exemple, la courbe des points noirs (fig. 19, tabl. 25) (solvant

benzène) présente une cassure d'abscisse $x = 0,5$. La concentration de la solution de phénol est 1 mol.-g. par litre et celle de la solution d'aniline 0,5 mol.-g-l.

J'ai isolé le composé entre le phénol et l'aniline mis en évidence en solution.

Pour cela, on fait une solution formée en mélangeant deux volumes d'une solution de phénol et un volume d'une solution d'aniline dans chacun des solvants considérés précédemment. Les solutions primitives étant équimoléculaires, la solution obtenue correspond à la concentration maxima du complexe; elle ne renferme ni phénol ni aniline libres, puisque le complexe n'est pas dissocié. On l'évapore à 15°, en l'absence d'humidité sous pression réduite (une trompe à eau suffit). Elle abandonne des petits cristaux blancs aplatis, inodores. La température de fusion de ces cristaux est déterminée à l'aide du bain de mercure et par le bloc Macken. Le nombre concordant trouvé est 29°2. Ces cristaux restent inaltérés dans l'air sec. Mais, en présence d'humidité, il y a hydrolyse et l'odeur de phénol est rapidement perceptible.

J'ai fait des mesures cryoscopiques en vue de connaître la formule moléculaire du composé obtenu. Le solvant est le benzène. La solution utilisée est formée en mélangeant 1 volume d'aniline et 2 volumes de phénol en solutions équimoléculaires. Le corps n'étant pas dissocié sa masse est donnée par la somme des masses des constituants. La formule de la cryoscopie $\Delta t = k \frac{P}{M}$ donne le poids moléculaire M connaissant la constante cryoscopique k du benzène.

Voici les résultats :

a g. de composé	b g. de benzène	P pour 100 g. de benzène	Δt	M
1,460	15,057	9,696	1,91	260
1,176	15,978	7,360	1,37	275
1,282	16,657	7,696	1,46	270

p est la concentration en grammes pour 100 g. de benzène, a la masse de la substance et b celle du benzène.

Le poids moléculaire théorique qui correspond à la formule théorique $2C^6H^5OH$, $1C^6H^5NH^2$ est 281. Les nombres trouvés montrent que le corps n'est pas associé en solution benzénique.

Le thermomètre utilisé est un Beckmann gradué au 1/100 de degré. Le cryoscope est à évaporation d'éther et le tube cryoscopique est protégé par un bain d'air.

Remarque. — La mesure du p. i. s. ne révèle pas l'existence en solution organique du composé connu sous le nom de phénate d'aniline. Par contre l'existence d'un composé plus riche en phénol est nettement établie.

A différentes reprises on a déjà fait intervenir des combinaisons de ce dernier type, la plupart mises en évidence par analyse thermique.

En voici un tableau :

2 phénol, 1 acétamide (16)	2 <i>p</i> -crésol, 1 pyridine (17)
2 phénol, 1 benzamide (16)	2 <i>p</i> -crésol, 1 quinoléine (20)
2 phénol, 1 pyridine (17) (18)	2 <i>p</i> -crésol, 1 pipéridine (19) (20)
2 phénol, 1 quinoléine (17) (18)	2 <i>p</i> -chlorophénol, 1 pipéridine (19)
2 phénol, 1 pipéridine (19)	2 <i>p</i> -nitrophénol, 1 <i>p</i> -toluidine (21)
2 <i>o</i> -crésol, 1 quinoléine (20)	2 β -naphtol, 1 β -naphtylamine (22)
2 <i>o</i> crésol, 1 pipéridine (19)	(23) : voir aussi (24).

β -naphtol—Aniline.

L'étude de solutions mixtes équimoléculaires de β -naphtol et d'aniline en solutions benzéniques montre que le p. i. s. varie linéairement. Aucun composé n'est décelé. Le p. i. s. reste constant en passant du β -naphtol à l'aniline ; $\varepsilon = 2,37$ pour 0,25 mol.-g. par litre.

G. Dyson (25) a signalé l'existence d'une combinaison équimoléculaire entre l'aniline et le β -naphtol. Il l'obtient par fusion du mélange des deux constituants.

On part du β -naphтол de Poulenc. Après deux recristallisations le point de fusion est 122° .

Phénol—Diméthylaniline.

En solution benzénique le p. i. s. varie linéairement depuis le phénol pur jusqu'à la diméthylaniline pure. Tout se passe donc comme si les deux corps ne se combinaient pas dans les conditions expérimentales adoptées. Trois séries de mesures pour 0,5 ; 1 et 1,5 mol.-g. par litre (fig. 22, tabl. 40 à 42).

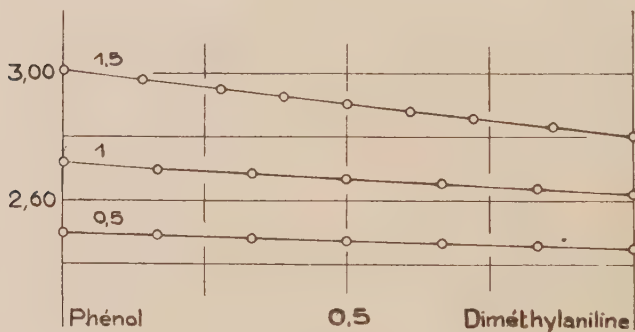


Fig. 22.

D'après Bramley (17) le système phénol-diméthylaniline présente un seul eutectique. Voir encore Kremann (26).

o-Nitrophénol-Diméthylaniline.

Si l'on substitue l'*o*-nitrophénol au phénol, le p. i. s. s'écarte de la règle des mélanges. Ici encore la propriété s'élève toujours quand on part de la diméthylaniline, mais sa variation se traduit par deux tronçons rectilignes dont le point d'intersection a pour abscisse $x = 0,5$ en solution équimoléculaire (deux séries de mesures, 0,5 et 0,25 mol.-g. par litre) (fig. 23, tabl. 43 et 44).

L'addition de diméthylniline (solution incolore) à l'*o*-nitrophénol (solution jaune) produit une coloration orangée d'autant plus intense que la composition du mélange est plus voisine de celle qui correspond à la cassure.

Ces résultats sont des indices en faveur de l'existence en solution benzénique d'un composé renfermant une molécule d'*o*-nitrophénol pour une molécule de diméthylniline.

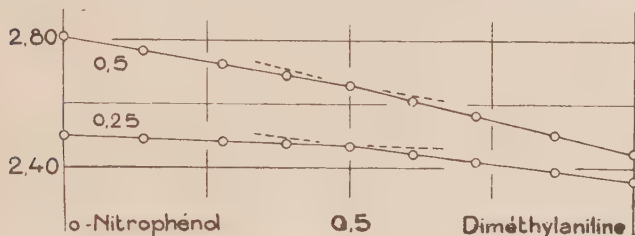


Fig. 23.

Le produit d'origine est la diméthylniline de Poulenc « pure ». On élimine la partie non cristallisée après une première congélation ; puis le produit retenu est distillé deux fois. Le palier d'ébullition normale est à 193°.

Phénol—Toluidines.

J'ai suivi la variation du p. i. s. d'une solution de phénol par addition d'ortho, de méta, ou de paratoluidine (solutions benzéniques). Dans chaque cas, la courbe obtenue est

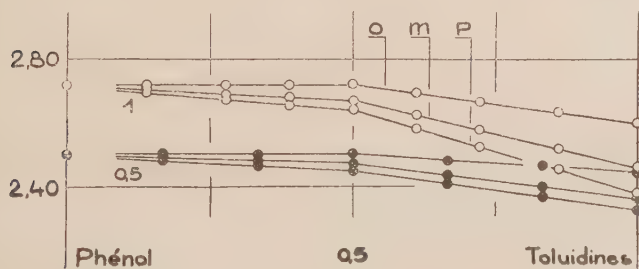


Fig. 24.

formée de deux parties rectilignes qui se coupent pour l'abscisse $x = 0,5$ en solutions équimoléculaires. Deux séries de mesures, pour chaque toluidine, 0,5 et 1 mol.-g. par litre. Les toluidines paraissent donc se combiner au phénol, molécule à molécule. Le diagramme 24 rassemble les courbes obtenues pour chaque toluidine (tabl. 45 à 50).

Les toluidines utilisées sont caractérisées comme suit :

<i>o</i> -toluidine : E (760) =	197°
<i>m</i> -toluidine : E (760) =	199°
<i>p</i> -toluidine : F	= 42°

L'ortho et la paratoluidine sont séparables sous forme de picrates ; la première donne un sel insoluble dans l'alcool (27). Après deux distillations, la *m*-toluidine bout à température constante.

R. Kremann (26) a mis en évidence par analyse thermique une combinaison à fusion congruente entre le phénol et l'*o*-toluidine ($F. = 34^\circ$) et entre le phénol et la *p*-toluidine ($F. = 29^\circ$).

Remarque. — Pour une concentration donnée, le p. i. s. de la solution benzénique croît quand on passe de la para à la méta, et de la méta à l'orthotoluidine. Ce fait est d'accord avec les travaux de Williams (28). Cet auteur affecte les groupements CH^3 et NH^2 du même signe (+) et par suite le p. i. s. doit croître dans le sens para, méta, ortho.

2. — Réactif : Pyridine.

Acide acétique—Pyridine.

En solution dans le benzène, le p. i. s. de l'acide acétique augmente toujours par addition de pyridine, tout d'abord rapidement, puis beaucoup moins vite. Sa variation est représentée par deux droites qui se coupent pour l'abscisse $x = 0,5$ (fig. 25, points O ; tabl. 51 et 52). La concentration

commune aux deux solutions primitives comptée en molécules simples est 0,5 ou 0,25 mol.-g. par litre.

En solution dans le sulfure de carbone les résultats obtenus sont analogues (fig. 25, points ●; tabl. 63 et 54); deux séries de mesures pour 0,5 à 0,25 mol.-g. par litre.

Nos mesures mettent donc en évidence la formation en solution organique de l'acétate de pyridine, composé formé à partir d'une molécule de pyridine et d'une molécule d'acide acétique.

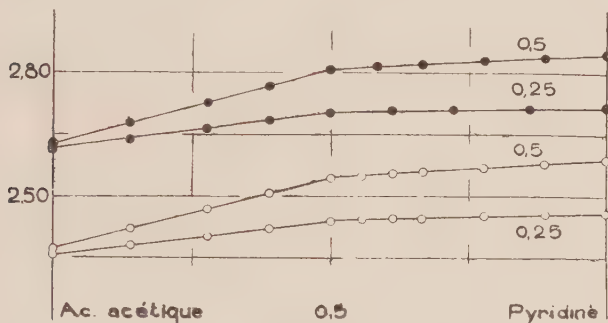


Fig. 25.

Le même composé a été rencontré dernièrement par analyse thermique (29); il fond avec congruence vers 105°.

L'acide acétique « pur Poulenc » après une première distillation est soumis à trois congélations fractionnées. On élimine à chaque opération la moitié non congelée du produit total. Le point de fusion est alors 16°6.

Acide benzoïque—Pyridine.

En solution dans l'éther on obtient le diagramme représenté dans la figure 26 (tabl. 55 et 56). Les solutions sont équimoléculaires, 0,25 et 0,5 mol.-g. par litre. Chaque courbe est formée de deux tronçons rectilignes qui se coupent pour $x = 0,5$.

Le composé équimoléculaire entre l'acide benzoïque et

la pyridine est ainsi mis en évidence en solution éthérée.

L'acide benzoïque est recristallisé deux fois dans l'éther. Le point de fusion est alors 121° .

Ces deux exemples font intervenir des constituants simples dont l'association dans les solvants considérés a été établie par ailleurs.

Citons seulement les mesures (cryoscopiques ou ébullioscopiques) de Beckmann (30) (31), et celles de Nernst (32). Ainsi l'acide acétique et l'acide benzoïque sont considérés comme existant surtout à l'état de molécules doubles en solution dans le sulfure de carbone et dans le benzène. Au contraire pour la pyridine (18), l'équilibre d'association est en faveur des molécules simples.

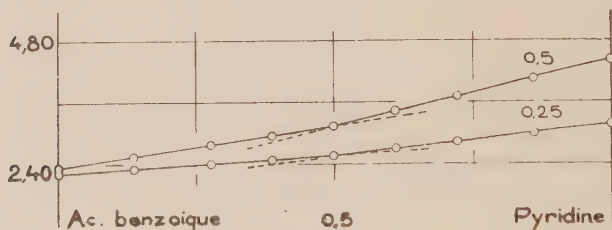


Fig. 26.

Par suite les diagrammes précédents s'accordent pour montrer que l'acide acétique réagit avec la pyridine sous forme de molécules simples. Il en est de même pour l'acide benzoïque.

Cette observation s'ajoute à l'étude de Turner et English (33) d'après laquelle les réactions chimiques en solution se font indépendamment de l'état d'association des réactifs, la réaction chimique entre les molécules simples ayant pour conséquence le déplacement de l'équilibre d'association.

o-Nitrophénol—Pyridine.

Par addition de pyridine à une solution d'*o*-nitrophénol le p. i. s. s'abaisse toujours. Sa variation est représentée par

deux tronçons de droite qui se coupent pour l'abscisse $x = 0,5$ si les solutions primitives sont équimoléculaires. Le solvant est le benzène. Trois séries de mesures ; la concentration commune aux solutions primitives est 0,5, 0,75 et 1 mol.-g. par litre (fig. 27, points $\circ$; tabl. 57 à 59).

Si le solvant est le tétrachlorure de carbone, on obtient un diagramme analogue. Le phénomène est encore repré-

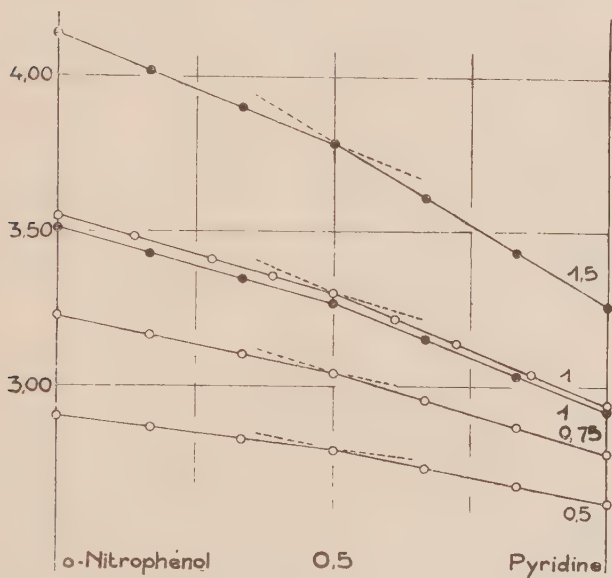


Fig. 27.

senté par deux tronçons de droite se coupant pour l'abscisse $x = 0,5$. Deux séries de mesures pour 1 et 1,5 mol.-g. par litre (fig. 27, points $\bullet$; tabl. 60 et 61).

L'existence d'une combinaison équimoléculaire en solution dans le benzène et le tétrachlorure de carbone entre l'*o*-nitrophénol et la pyridine est donc ainsi mise en évidence.

β -Naphтол—Pyridine.

En solution dans le benzène (solutions équimoléculaires 0,25 mol.-g. par litre) le p. i. s. du β -naphтол s'élève d'abord linéairement par addition de pyridine jusqu'à la solution formée en prenant les solutions primitives à volumes égaux, puis reste sensiblement invariable. Ce fait peut être attribué à l'existence en solution d'une combinaison molécule à molécule entre le β -naphтол et la pyridine (tabl. 62).

Pyrocatechine—Pyridine.

Le p. i. s. d'une solution benzénique de pyrocatechine s'élève lentement par addition de pyridine, atteint un maximum, puis s'abaisse. Sa variation est représentée par deux droites. Si les solutions primitives sont équimoléculaires ces droites se coupent pour l'abscisse $x = 0,66$ (fig. 28, tabl. 63).

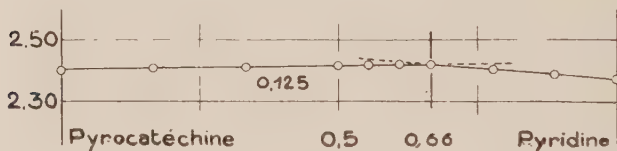


Fig. 28

La concentration commune aux deux solutions primitives est 0,125 mol.-g. par litre. Par suite, une seule combinaison est mise en évidence. Elle renferme deux molécules de pyridine pour une molécule de pyrocatechine. Aucune cassure n'apparaît à l'abscisse $x = 0,5$ qui correspondrait au composé phénolique $C^6H^4(OH)^2$, C^5H^5N .

Dans le cas de l'hydroquinone, la combinaison phénolique $C^6H^4(OH)^2$, C^5H^5N a été isolée par dissolution à chaud d'hydroquinone dans la pyridine, suivie de refroidissement et cristallisation (Bayer et Williger) (34).

La pyrocatechine est purifiée par trois recristallisations

successives dans la ligroïne, l'éther et le benzène. Elle fond alors à 104° .

Diméthylglyoxime—Pyridine.

La solubilité de la diméthylglyoxime dans les liquides organiques généralement employés comme solvants dans cette étude est toujours faible. J'ai dû me limiter à une seule série de mesures en utilisant l'éther. La concentration commune aux deux solutions primitives est 0,1 mol.-g. par litre.

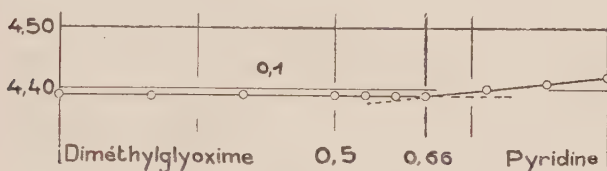


Fig. 29.

Le p. i. s. de la diméthylglyoxime reste invariable par addition de pyridine jusqu'à la solution formée en mélangeant deux volumes de pyridine et un volume de diméthylglyoxime, puis il s'élève lentement d'une manière linéaire. La cassure d'abscisse $x = 0,66$ peut être attribuée à l'existence en solution dans l'éther d'une combinaison renfermant deux molécules de pyridine pour une molécule de diméthylglyoxime (fig. 29, tabl. 64).

Comme dans le cas de la pyrocatechine, aucune brisure n'apparaît à l'abscisse $x = 0,5$ qui correspondrait au composé acide, 1 diméthylglyoxime, 1 pyridine. P. Petrenko et collaborateurs (35) ont fait intervenir une combinaison solide renfermant deux molécules de pyridine pour une molécule de dioxime. Ils la considèrent comme de la diméthylglyoxime ayant cristallisé avec deux molécules de pyridine (corps solvaté).

Le produit de départ subit deux cristallisations dans l'alcool et dans l'éther. Le corps purifié fond à 233°.

Phloroglucine—Pyridine.

La courbe (fig. 30, tabl. 65) représentant la variation du p. i. s. de la phloroglucine par addition de pyridine est formée de trois branches rectilignes. En solution équimoléculaire (0,25 mol.-g. par litre) deux cassures apparaissent. Les abscisses sont $x = 0,66$ et $x = 0,75$. Le solvant est l'éther.

La cassure $x = 0,66$ peut être l'indice de l'existence en solution d'une combinaison renfermant une molécule de

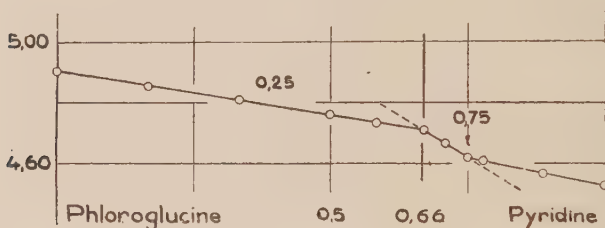


Fig. 30.

phloroglucine pour deux molécules de pyridine, et la cassure d'abscisse $x = 0,75$ marquerait l'existence d'une combinaison renfermant trois molécules de pyridine pour une molécule de phloroglucine.

Ici encore, comme pour la diméthylglyoxime et la pyrocatéchine, aucun point singulier n'apparaît pour l'abscisse $x = 0,5$ qui correspondrait au composé équimoléculaire.

La phloroglucine est recristallisée dans l'eau, puis portée à 230° pour déshydratation (un hydrate s'est formé) (36). Après deux nouvelles cristallisations dans le benzène le point de fusion est 208°.

Les trois composés examinés précédemment peuvent être considérés comme des polyacides, la pyrocatéchine possédant deux oxhydriles phénoliques, la phloroglucine trois,

alors que la diméthylglyoxime présente deux fonctions cétoxime $\text{>C} = \text{N} - \text{OH}$.

Par suite, on pourrait songer à l'existence de deux combinaisons de neutralisation avec la pyridine pour la diméthylglyoxime et pour la pyrocatéchine. La phloroglucine semblerait donner, par contre, trois combinaisons de neutralisation avec la pyridine.

Nous venons de montrer que la mesure du p. i. s. ne met en évidence qu'une seule combinaison — la combinaison 1,2 — pour la pyrocatéchine et la diméthylglyoxime. Pour la phloroglucine les combinaisons 1,2 et 1,3 sont décelées. La combinaison 1,1 n'apparaît dans aucun cas.

Ce fait est à rapprocher de phénomènes comparables observés en Chimie Minérale. Quand on suit la neutralisation d'un polyacide par une base en solution aqueuse par la mesure d'une propriété physique, les diagrammes indiquent généralement les sels neutres avec une grande netteté alors que les sels acides n'apparaissent pas ou tout au plus sont décelés par des brisures peu nettes. Ainsi les diagrammes cryoscopiques ne mettent pas en évidence les sulfates acides SO^4HK ou $\text{SO}^4\text{H}^+\text{NH}^+$, ni le phosphite acide $\text{PO}^3\text{H}^2\text{Na}$; avec les acides ortho-arsénique et ortho-phosphorique les sels mono et disodiques sont à peine décelés par une très légère brisure, alors qu'une cassure très aiguë correspond aux sels trisodiques (E. Cornec) (37).

Phénol—Pyridine.

Quand on ajoute une solution de pyridine à une solution équimoléculaire de phénol (solutions benzéniques) on constate que le p. i. s. augmente tout d'abord, puis s'abaisse. Le phénomène est représenté (fig. 31, tabl. 66 à 68) par une courbe continue dont la cavité est tournée vers l'axe des concentrations. Elle présente un maximum correspondant

sensiblement à l'abscisse $x = 0,5$. Trois séries de mesures ; la concentration commune aux solutions primitives est 0,5, 1 ou 1,5 mol.-g. par litre.

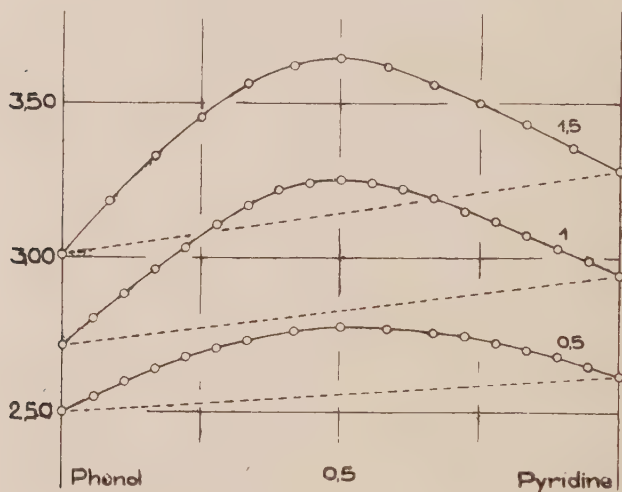


Fig. 31.

Les p. i. s. mesurés s'écartent notablement de la règle des mélanges ; ils sont toujours beaucoup plus élevés.

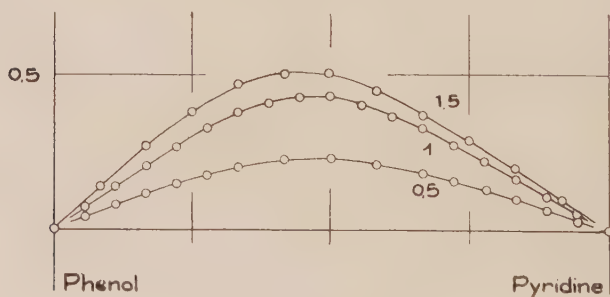


Fig. 32.

Les écarts (fig. 32) donnent des courbes analogues. Mais le maximum se déplace nettement vers les concentrations

croissantes en phénol, quand le titre commun aux deux solutions primitives augmente.

Le phénomène n'apparaît donc pas comme simple. Il y a réaction entre le phénol et la pyridine en milieu benzénique, mais des perturbations interviennent.

On peut tout d'abord penser à la formation d'une combinaison équimoléculaire entre le phénol et la pyridine, qui serait dissociée en ses constituants simples, phénol et pyridine.

L'étude cryoscopique du système phénol-pyridine en milieu benzénique a été faite par Hatcher et Skirrow (18). Ces auteurs arrivent à la conclusion que le phénate de pyridine est dissocié dans le benzène et que la dissociation diminue quand la concentration augmente. Pour des concentrations de l'ordre de 0,038 mol.-g. par litre, la dissociation est déjà très faible ; ces auteurs observent même des coefficients de dissociation négatifs (respectivement $-0,017$ et $-0,048$ pour des concentrations de 0,0463 et 0,0522 mol.-g. par litre).

Nos mesures sont relatives à des concentrations bien plus élevées que celles employées par Hatcher et Skirrow. La concentration la plus faible est 0,5 mol.-g. par litre. Par suite, d'après les mesures de ces auteurs, la dissociation ne devrait plus intervenir dans nos expériences.

La formation d'une combinaison d'addition entre le phénate de pyridine C^6H^5OH , C^5H^5N et le phénol pourrait expliquer les phénomènes observés. La réaction d'équilibre suivante :



se superposant à la formation du phénate de pyridine, l'abscisse du maximum de la courbe des écarts varie entre $x = 0,5$ et $x = 0,33$ à mesure que la solution s'enrichit en phénol ou en phénate de pyridine. Le titre de cette dernière s'élève en même temps que le titre commun aux deux solutions primitives.

Bramley (17); puis Hateher et Skirrow (18) ont étudié par analyse thermique le système phénol-pyridine. Les deux études mettent en évidence les composés :



fondant respectivement vers -10° et $+5^\circ$.

Il semble bien que les particularités observées pour les solutions mixtes de phénol et de pyridine soient attribuables à l'existence d'un composé plus riche en phénol que le phénate 1,1, dissocié en phénate et phénol.

Remarque. — Les diagrammes obtenus avec le phénol et la pyridine ont une allure très différente de celle présentée par tous les systèmes examinés précédemment. D'une part le p. i. s. ne varie pas linéairement avec la composition du mélange; d'autre part l'écart entre le p. i. s. mesuré et le p. i. s. calculé d'après la règle des mélanges est relativement grand.

Lorsqu'on mélange une substance formée de dipôles et une substance non polaire (benzène par exemple), la polarisation observée est toujours plus petite que la polarisation calculée d'après la règle des mélanges. Debye (38) (69) explique cet écart par l'association de deux dipôles en un quadrupole. Il s'ensuit que la polarisation doit diminuer.

Lange (39), puis Rollinski (4), ont vérifié expérimentalement cette hypothèse.

Le mélange des deux combinaisons entre le phénol et la pyridine semble avoir un moment relativement élevé (l'écart considérable du p. i. s. à la règle des mélanges en est un indice). Par suite, un équilibre d'association physique des dipôles semble intervenir à côté de l'équilibre chimique de dissociation envisagé précédemment.

D'après l'étude faite par Rollinski sur des solutions de substances polaires (quinoléine en particulier), l'équilibre physique devrait se déplacer vers les quadrupoles quand la concentration croît. Nous observons un phénomène en accord avec ces conclusions.

Le p. i. s. maximum ne varie pas proportionnellement à la concentration commune aux deux solutions primitives. Il est toujours plus petit, dans le domaine des concentrations étudiées (0,5 ; 1 ; 1,5 mol.-g. par litre). Toutefois le phénomène reste dans la limite des erreurs d'expérience.

Triphénylméthane—Pyridine.

Si une solution de pyridine est additionnée d'une solution équimoléculaire de triphénylméthane, le p. i. s. diminue

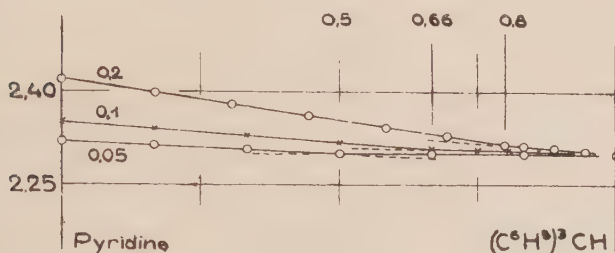


Fig. 33.

tout d'abord linéairement, puis reste sensiblement invariable. Les deux branches de droite se coupent pour l'abscisse $x = 0,5$ (fig. 33, tabl. 69), ce qui paraît manifester l'existence d'une combinaison molécule à molécule entre le triphénylméthane et la pyridine. Le phénomène est petit par suite des faibles concentrations des solutions initiales : 0,05 mol.-g. par litre, le triphénylméthane étant peu soluble dans le benzène.

J'ai mis cette conclusion à l'épreuve en considérant des solutions non équimoléculaires. La solution de triphénylméthane est toujours à 0,05 mol.-g. par litre, mais celle de pyridine est à 0,1 (tabl. 70) ou 0,2 (tabl. 71). La courbe obtenue reste dans chaque cas analogue à la précédente :

elle est encore formée de deux branches rectilignes. Mais l'intersection ne se fait plus pour l'abscisse $x = 0,5$; elle s'est déplacée au point d'abscisse $x = 0,66$ (solution de pyridine à 0,1 mol.-g.-l.) ou $x = 0,80$ (solution de pyridine à 0,2 mol.-g.-l.). Ces faits confirment l'existence de la combinaison $(C^6H^5)^3CH$, C^5H^5N et montrent que cette combinaison ne subit pas de dissociation appréciable en solution benzénique.

Le triphénylméthane est recristallisé une première fois dans le benzène, puis porté à 150° pendant plusieurs heures (on sait qu'il cristallise une combinaison solvatée dont le point de fusion est 78°) (Kékulé et Franchimont) (40). Une seconde cristallisation dans l'éther donne un produit fondant à 93° .

La combinaison $(C^6H^5)CH$, C^5H^5N révélée en solution benzénique par la mesure du p. i. s. s'ajoute aux faits connus pour montrer que l'hydrogène méthanique du triphénylméthane a un caractère acide. Elle est à rapprocher du dérivé potassé $(C^6H^5)^3CK$ (Hanriot et de Saint Pierre) (41) et des combinaisons cristallisées connues avec l'aniline $(C^6H^5)^3CH$, $C^6H^5NH^2$ (Werner et Summerer) (42), (Hartley et Thomas) (43), ou l'*o*-toluidine $(C^6H^5)^3CH$, $C^6H^4CH^3NH^2$ (Werner et Summerer) (42).

Pyrrol—Pyridine.

Quand on ajoute à une solution de pyrrol une solution équimoléculaire de pyridine dans le benzène, le p. i. s. ne subit tout d'abord aucune variation appréciable; puis il diminue linéairement. Les deux branches de droite ainsi déterminées se coupent pour l'abscisse $x = 0,5$. Les solutions primitives sont à 0,25 ou 0,5 mol.-g. par litre (fig. 34, tabl. 72 et 73).

L'existence en solution benzénique d'un composé renfer-

mant une molécule de pyrrol pour une molécule de pyridine est ainsi mise en évidence.

Le pyrrol est purifié par deux distillations; il est alors incolore. Le palier d'ébullition de la fraction retenue est fixe à 130° .

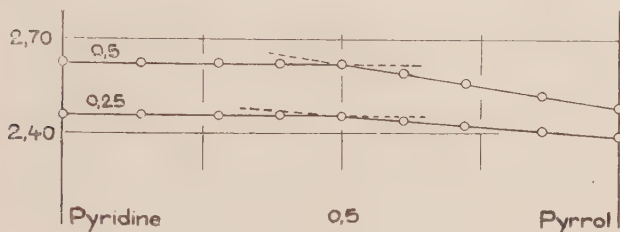


Fig. 34.

On sait que, dans le pyrrol, l'hydrogène lié à l'azote a des propriétés acides. Cet hydrogène est remplaçable par un atome de potassium, soit par action directe du métal (Lubavin) (44), (Bell) (46), (Reynolds) (46), soit par action de la potasse (Ciamician et Dennstedt) (47). Il n'est donc pas surprenant de rencontrer une combinaison équimoléculaire entre le pyrrol et la pyridine.

Remarque. — On rapproche parfois le pyrrol des amines secondaires. J'ai suivi le p. i. s. d'une solution de pyrrol additionnée d'une solution benzénique d' α -dinitrophénol. La

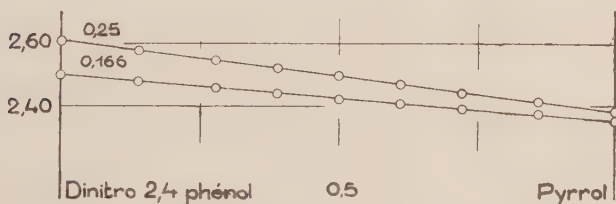


Fig. 35.

variation suit la règle des mélanges et aucune réaction n'apparaît entre les deux réactifs (fig. 35, tabl. 74 et 75 ;

deux séries de mesures pour 0,166 et 0,25 mol.-g. par litre).

Acide anthranilique—Pyridine.

Si l'on ajoute une solution d'acide anthranilique à une solution équimoléculaire de pyridine (solvant : éther), le p. i. s. croît lentement tout d'abord, atteint un maximum, puis décroît jusqu'à celui de la solution d'acide anthranilique pur. Le phénomène observé pour deux séries de mesures (0,25 et 0,125 mol.-g. par litre) est représenté par deux droites (fig. 36, points ●; tabl. 76 et 77) qui se coupent pour l'abscisse $x = 0,5$ correspondant au maximum de p. i. s.

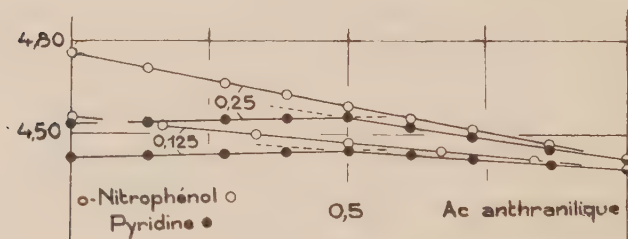


Fig. 36.

Cette brisure caractérise un composé d'addition renfermant une molécule d'acide anthranilique pour une molécule de pyridine.

Le groupement NH^2 de l'acide anthranilique donne à la molécule un caractère basique auquel correspondent de nombreux sels minéraux ou organiques. Notons seulement parmi les références les plus récentes : Suida (48) (49), Beveridge (50) et Raikow (51).

Je n'ai pas pu faire une étude poussée pour mettre en évidence ce caractère basique par la mesure du p. i. s., le seul

solvant utilisable étant l'éther qui ne me permettait pas l'usage de l' α -dinitrophénol ⁽¹⁾.

Avec l'*o*-nitrophénol, la variation du p. i. s. est linéaire jusqu'à l'acide anthranilique (fig. 36, points ○; tabl. 78 et 79).

L'acide anthranilique est recristallisé deux fois dans l'éther. Le produit final, jaune très clair, fond à 144°5.

(¹) Les solutions d' α -dinitrophénol dans l'éther présentent une conductibilité très gênante pour les mesures de p. i. s. Ce phénomène semble être voisin de celui observé par Goldschmidt et Nagel (83) pour les solutions de phénols dans l'ammoniac liquide.

CHAPITRE II

CARACTÈRES BASIQUES

Phénol—Quinoléine.

Quand on ajoute une solution de quinoléine à une solution équimoléculaire de phénol, le p. i. s. augmente tout d'abord, atteint un maximum, puis diminue linéairement jusqu'à la quinoléine pure (fig. 37, tabl. 80 et 81). Les deux droites se

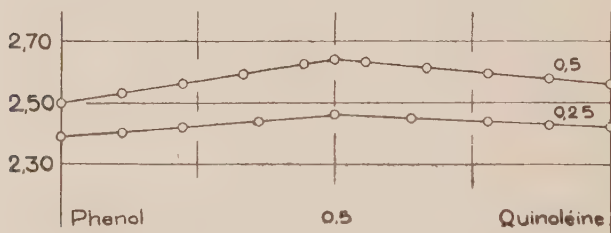


Fig. 37.

coupent pour l'abscisse $x = 0,5$. Deux séries de mesures en solution benzénique; la concentration commune aux solutions primitives est 0,25 ou 0,5 mol.-g. par litre.

Les phénomènes observés s'expliquent par l'existence dans le benzène d'une seule combinaison, équimoléculaire, entre le phénol et la quinoléine, ce qui éloigne la quinoléine de la pyridine (p. 45).

Les composés d'addition $2C^6H^5OH$, $3C^9H^7N$ et $2C^6H^5OH$, $1C^9H^7N$ à fusion congruente ont été signalés par Bramley (17) (analyse thermique en l'absence de solvant).

La quinoléine est soumise à deux distillations sous pression réduite. Le point d'ébullition normal trouvé est 237° . Le produit est conservé sur de la potasse à l'abri de l'humidité.

Dinitro 2,4phénol—Phénazine.

L'addition d'une solution benzénique de phénazine à une solution équimoléculaire d' α -dinitrophénol (0,166 mol.-g. par litre) entraîne tout d'abord une augmentation du p. i. s., puis une diminution. Le diagramme (fig. 38, tabl. 82),

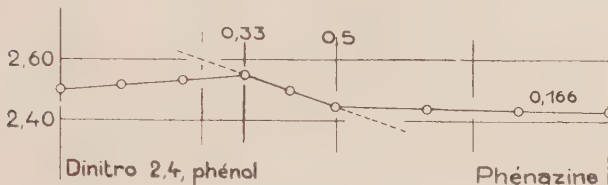
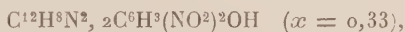


Fig. 38.

formé de trois branches rectilignes, montre deux points anguleux aux abscisses $x = 0,33$ et $x = 0,5$. On peut les attribuer à l'existence en solution dans le benzène de deux composés, l'un neutre :



l'autre basique :



On a signalé des composés où la phénazine se comporte comme bibasique : le perchlorate par exemple, $C^{12}H^8N^2, 2ClO^4H$ (Hofmann et collaborateurs) (52), et les composés entre les dioxybenzènes ortho, méta ou para : $2C^{12}H^8N^2, 2C^6H^4(OH)^2$ (Zerewitinoff et Ostromisslensky) (53).

La phénazine que nous devons à l'obligeance de la I. G. Farben Industrie se présentait en belles aiguilles jaune très clair fondant à 171° .

o-Nitrophénol—Benzidine.

Par addition d'une solution équimoléculaire de benzidine, le p. i. s. d'une solution d'*o*-nitrophénol diminue d'abord lentement, puis plus rapidement, et reste ensuite sensiblement invariable (éther, 0,1 mol.-g. par litre).

Le diagramme (fig. 39, tabl. 83) comporte trois tronçons rectilignes. Une première brisure d'abscisse $x = 0,33$ peut être attribuée à la combinaison neutre $\text{NH}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4\text{NH}^2$, $2\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{OH}$. Le second point anguleux d'abscisse $x = 0,5$ correspondrait au composé basique $\text{NH}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4\text{NH}^2$, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{OH}$.

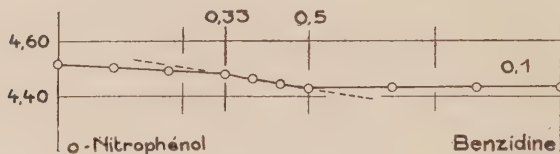


Fig. 39.

On a déjà fait intervenir des composés dans lesquels la benzidine apparaît comme bibasique : 1 benzidine, 2 ac. picrique (Schulz et Flachsländer)(54), 1 benzidine, 2 β -naph-tol, et 1 benzidine, 1 hydroquinone (Dollinger) (55).

La benzidine est recristallisée dans l'eau, puis dans l'éther. La combinaison étherée qui cristallise (Willstätter et Kalb) (56) est chauffée avec ménagement. Le produit purifié fond à 127°5.

o-Nitrophénol—Azobenzène.

Par addition d'une solution d'azobenzène à une solution équimoléculaire d'*o*-nitrophénol le p. i. s. diminue tout d'abord assez vite ; il s'abaisse ensuite plus lentement, puis de nouveau plus rapidement jusqu'à l'azobenzène pur. Le phénomène observé pour trois séries de mesures (benzène, 0,166 ; 0,125 ou 0,1 mol.-g. par litre) est représenté par trois tronçons rectilignes (fig. 40, points O, tabl. 84 à 86). Chaque courbe présente deux points anguleux dont l'abscisse est fixe. L'une est égale à 0,33 et l'autre à 0,5. Ces cassures sont dues vraisemblablement à l'existence des combinaisons : 1 azoben-zène, 2 *o*-nitrophénol et 1 azobenzène, 1 *o*-nitrophénol.

Si on substitue le dinitro 2,4 phénol à l'*o*-nitrophénol (benzène, 0,066 mol.-g. par litre) on obtient un diagramme analogue (fig. 40, points ● ; tabl. 87). Ici encore, deux points anguleux apparaissent aux abscisses $x = 0,33$ et $x = 0,5$.

L'azobenzène s'associe donc à une ou deux molécules d'*o*-nitrophénol ou d' α -dinitrophénol en solution benzénique.

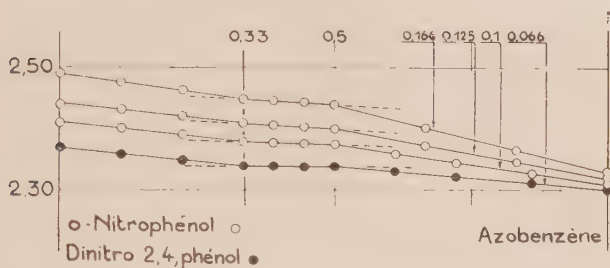


Fig. 40.

On a déjà fait intervenir différents composés entre l'azobenzène et des acides minéraux. En particulier avec l'acide chlorhydrique deux combinaisons sont connues : l'une, $C^6H^5-N^2-C^6H^5, HCl$ peut être considérée comme un chlorhydrate basique ; l'autre : $C^6H^5-N^2-C^6H^5, 2HCl$, comme un chlorhydrate neutre (Korczynski (57) et Ephraïm et Hochuli) (58). Ces deux combinaisons rappellent celles que nous venons de mettre en évidence dans le cas des nitrophénols.

L'azobenzène est purifié par recristallisations successives dans le benzène, puis dans l'alcool. Les cristaux solvatés obtenus avec le benzène (Schmidt) (59) sont chauffés à 150° . Le produit final fond à 66° .

Dinitro 2,4 phénol—Azoxybenzène.

Le p. i. s. d'une solution benzénique d' α -dinitrophénol diminue toujours par addition d'une solution équimoléculaire d'azoxybenzène. Le phénomène est tout d'abord lent, puis

plus rapide. La courbe (fig. 41) a deux branches seulement, rectilignes, se coupant pour l'abscisse $x=0,5$. Deux séries de mesures pour 0,25 et 0,166 mol.-g. par litre (tabl. 88 et 89).

La courbe obtenue peut être interprétée en faveur de l'existence en solution benzénique d'une combinaison équimoléculaire entre l'azoxybenzène et l' α -dinitrophénol.

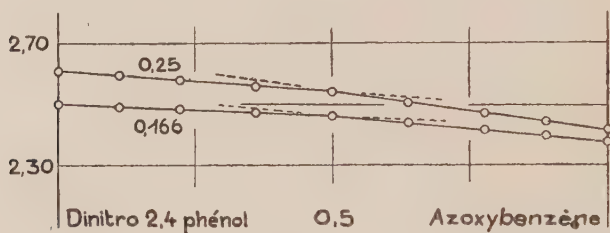


Fig. 41.

Nous venons de voir que l'azobenzène donne dans les mêmes conditions deux combinaisons. L'azoxybenzène se comporte donc d'une manière bien différente ; tout se passe comme si les deux atomes d'azote n'avaient pas des propriétés identiques. Ce fait ne paraît pas surprenant si l'on admet que la molécule d'azoxybenzène n'est pas symétrique, conception qui bénéficie d'une certaine faveur.

L'azobenzène est recristallisé dans le benzène, puis dans l'éther. Le produit obtenu, légèrement jaune, fond à 35°5.

Phénol—Pipéridine.

Le p. i. s. d'une solution de phénol croît tout d'abord par addition de pipéridine, atteint un maximum, puis diminue jusqu'à la pipéridine pure. Le phénomène, observé pour trois séries de mesures (benzène : 0,25 ; 0,5 et 0,75 mol.-g. par litre), est représenté par une courbe continue dont la concavité est tournée vers l'axe des mélanges. Le maximum, qui est assez plat, n'a pas une abscisse fixe (fig. 42, tabl. 90 à 92).

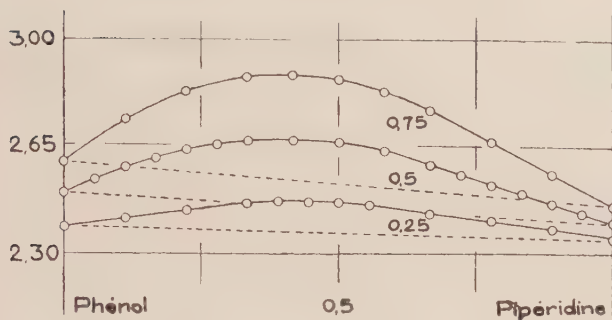


Fig. 42.

La courbe des écarts a un aspect analogue, mais l'abscisse du maximum se déplace vers le phénol quand la concentration commune aux deux solutions primitives augmente (fig. 43).

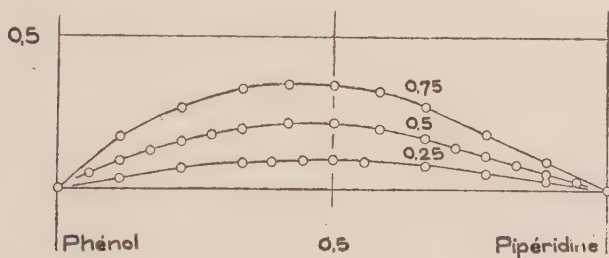


Fig. 43.

Le p. i. s. mesuré s'écarte considérablement de la règle des mélanges, et ne varie pas linéairement. De plus la courbe des écarts est elle-même inutilisable. Il y a donc réaction entre le phénol et la pipéridine, mais la réaction n'est pas simple.

Les phénomènes observés peuvent s'expliquer en admettant l'intervention de deux combinaisons entre le phénol et la pipéridine, l'une molécule à molécule, l'autre plus riche en phénol, de formule probable $C^5H^{10}NH$, $2C^6H^5OH$.

Si ces deux composés existaient sans dissociation, le dia-

gramme serait formé de trois droites avec deux points anguleux d'abscisse 0,33 et 0,5 en solutions équimoléculaires. L'allure particulière de la courbe obtenue, dont le maximum paraît rester compris entre 0,33 et 0,5, permet d'envisager deux équilibres de dissociation, qui comportent un composé commun provenant de l'union de 1 molécule de phénol à 1 molécule de pipéridine :



Le composé phénolique $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{NH}, 2\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ a été rencontré par analyse thermique en l'absence de solvant ; il est à fusion congruente ($F. = 40^\circ$) (Puschin et Rikovski) (60). Il a été d'autre part caractérisé par des mesures d'indice de réfraction des mélanges de pipéridine et de phénol fondus (Puschin et Matavulj) (19). Un composé équimoléculaire est connu pour l'ortho et le paranitrophénol (cristallisation à partir de solutions faites en mélangeant à volumes égaux les solutions organiques équimoléculaires) (Rosenheim et Schidrowitz) (61). Enfin le composé équimoléculaire et le composé acide existent avec l'acide chlorhydrique : $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{NH}, \text{HCl}$ (Gabriel) (62), (Freundlich et Richards) (63), et $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{NH}, 2\text{HCl}$ (Ephraïm et Hochuli) (58).

Remarque. — En présence de phénol, les phénomènes rencontrés avec la pipéridine paraissent analogues à ceux donnés par la pyridine, et dus à des causes comparables. Ces deux exemples diffèrent foncièrement de tous les autres rassemblés dans ce travail. Les diagrammes correspondant à ces deux exemples sont en effet formés de courbes, alors que tous les autres donnent des droites.

La pipéridine du commerce contient presque toujours de notables quantités d'eau. On la conserve d'abord pendant un mois sur de la potasse, puis trois distillations sur de la potasse permettent d'isoler une fraction qui passe entre 105°8 et 105°9. Le produit ainsi obtenu est conservé sur de la potasse.

CHAPITRE III

CARACTÈRES ACIDES ET CARACTÈRES BASIQUES

Nous venons de montrer que la mesure du p. i. s. est susceptible de mettre en évidence, en solution organique, des caractères acides ou des caractères basiques. Il était indiqué de rechercher si la mesure de la même propriété ne pouvait pas déceler l'existence dans un même composé organique d'un caractère acide et d'un caractère basique.

Diphénylamine.

Ce composé possède une fonction amine secondaire, mais l'atome d'azote est lié à deux radicaux phényle. Par suite, on doit prévoir l'existence de composés d'addition entre la diphénylamine et des acides, et la possibilité de substituer un atome métallique à l'atome d'hydrogène aminé.

De fait, les combinaisons suivantes, qui renferment toutes une molécule-gramme de diphénylamine pour une molécule-gramme d'acide, sont connues : oxalate acide (Hausdörfer) (64), benzenesulfonate et toluènesulfonate (Norton et Westenhoff) (65); picrate (Kremann et Schadinger) (66), chlorhydrate (A. Hofmann) (67), bromhydrate (Bischof) (68), perchlorate (K. Hofmann et collab.) (52).

D'autre part, la combinaison métallique $(C^6H^5)^2NNa$ a été préparée par Titherley (70) (action de l'amidure de sodium sur la diphénylamine). Le composé potassé a été obtenu par Merz et Weith (cités par Häussermann) (71) (action directe du métal avec dégagement d'hydrogène). Le composé calci-

que $((\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{N})_2\text{Ca}$ s'obtient de même (Erdmann et van der Smissen) (72). L'atome d'hydrogène fixé sur l'azote a même pu être remplacé par un groupement organique basique; ainsi, le composé $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{NN}(\text{CH}_3)_4$ a été préparé par Schlenk et Holz (73), mais par voie indirecte : action du dérivé potassé $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{NK}$ sur le chlorhydrate de tétraméthylammonium.

Tous ces dérivés métalliques, et tout spécialement le dérivé tétraméthylammonié, subissent une hydrolyse souvent totale, avec mise en liberté d'hydroxyde correspondant et de diphénylamine.

o-Nitrophénol-Diphénylamine. — En solution benzénique le p. i. s. de l'*o*-nitrophénol s'abaisse toujours par addition

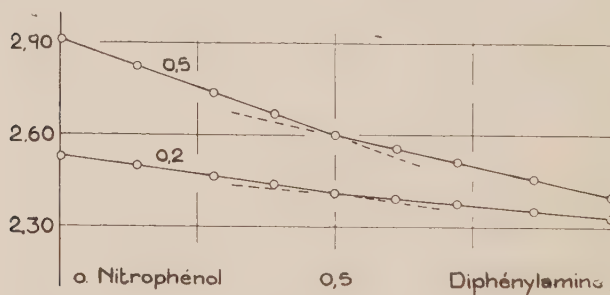


Fig. 44.

de diphénylamine. Le phénomène est représenté par deux droites se coupant pour l'abscisse $x = 0,5$ en solutions équimoléculaires (fig. 44). Deux séries de mesures pour 0,2 et 0,5 mol.-g. par litre (tabl. 93 et 94).

La diphénylamine et l'*o*-nitrophénol donnent donc en solution benzénique une combinaison équimoléculaire.

Si l'on remplace l'*o*-nitrophénol par le phénol, la variation du p. i. s. est rectiligne (deux séries de mesures pour 0,5 et 0,75 mol.-g. par litre) (tabl. 95 et 96); par suite, aucune réaction en solution benzénique n'est mise en évidence entre le phénol et la diphénylamine.

Des analyses thermiques ont été faites sur des systèmes

binaires formés par la diphénylamine et un corps à fonction phénol : phénol (Philip) (74), α -naphtol, β -naphtol hydroquinone, pyrocatechine, pyrogallol, *o*, *m*, *p*-nitrophénol, α -dinitrophénol et acide picrique (Kremann et Schädinger) (66). Les seules phases solides rencontrées sont les constituants simples, sauf pour le cas de l'acide picrique qui donne une combinaison équimoléculaire avec la diphénylamine. Cette combinaison cristallise d'ailleurs difficilement.

Pyridine—Diphénylamine. — Le p. i. s. de solutions mixtes de pyridine et de diphénylamine ne suit pas la règle des mélanges. Sa variation est représentée par deux droites dont

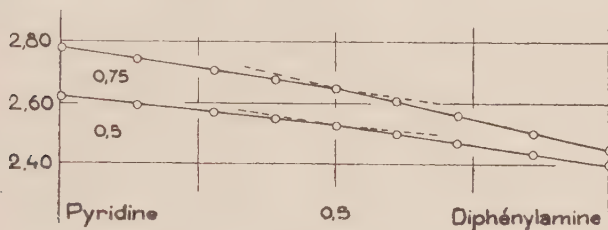


Fig. 45.

l'intersection a pour abscisse $x = 0,5$ en solutions équimoléculaires. Le phénomène observé est net mais assez peu accentué. La figure 45 se rapporte à deux séries de mesures pour des concentrations primitives de 0,5 et 0,75 mol.-g. par litre (tabl. 97 et 98). La diphénylamine semble donc se combiner à la pyridine molécule à molécule, ce qui fait apparaître en elle un caractère acide.

La diphénylamine est recristallisée successivement dans la ligroïne et dans le benzène. Le point de fusion est alors 53°.

Phénylhydrazine.

Ce corps donne des combinaisons cristallisées avec toute une série d'acides minéraux ou organiques. Ces composés renferment presque toujours une molécule d'acide pour une

molécule de phénylhydrazine. La phénylhydrazine paraît donc se comporter comme possédant une seule fonction basique.

Quelques travaux faits à ce sujet utilisent l'analyse thermique, mais le liquidus seul est déterminé, et il n'est pas impossible qu'une deuxième combinaison beaucoup moins stable que la première, qui est généralement à fusion congruente, ait passé inaperçue. Ainsi, Trifinov et Tcherbow (75), puis Puschin et Rikovski (29), ont obtenu récemment l'acétate $C^6H^5NHNH^2$, CH^3CO^2H . En général les sels sont préparés par mélange des constituants, soit en l'absence de solvant (formiate et acétate) (de Vries) (76), soit en solution organique. Lockemann et Weininger (77) préparent l'iodhydrate, le bromhydrate et le chlorhydrate en faisant passer le courant de gaz acide dans une solution éthérée de phénylhydrazine. Thieme (78) obtient deux fluorhydrates $C^6H^5NHNH^2$, HF et $C^6H^5NHNH^2$, $2HF$. Notons encore, d'après Moitessier (79), que la phénylhydrazine forme facilement des sels doubles et des composés d'addition avec des sels minéraux.

L'un des deux atomes d'azote de la phénylhydrazine étant relié à un groupement phényle, on peut penser que le caractère basique correspondant doit être fortement atténué. On peut donc s'attendre à rencontrer, suivant que le réactif utilisé est un mono-acide relativement fort ou faible, deux combinaisons d'addition entre la phénylhydrazine et cet acide, ou une seule.

Dinitro 2,4 phénol—Phénylhydrazine. — En solution dans le benzène le p. i. s. d'une solution d' α -dinitrophénol s'abaisse toujours par addition de phénylhydrazine. La variation est représentée par trois droites qui se coupent pour les abscisses $x = 0,33$ et $x = 0,5$ en solutions équimoléculaires. Deux séries de mesures ; la concentration commune aux deux solutions primitives étant 0,166 et 0,25 mol.-g. par litre (fig. 46, tabl. 99 et 100).

Ce résultat semble imputable à deux combinaisons qui renferment une ou deux molécules d' α -dinitrophénol pour une molécule de phénylhydrazine, ce qui ferait apparaître deux fonctions basiques dans la phénylhydrazine.

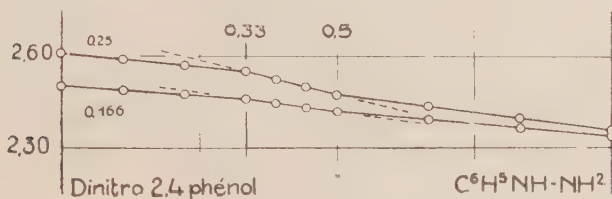


Fig. 46.

o-Nitrophénol—Phénylhydrazine. — Si on remplace l' α -dinitrophénol par l'*o*-nitrophénol la courbe est représentée par deux tronçons rectilignes dont l'intersection a pour abscisse $x = 0,5$ en solutions équimoléculaires. La brisure

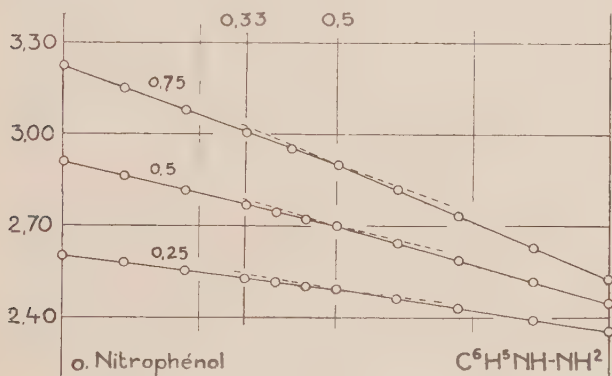


Fig. 47.

est d'autant plus accentuée que la concentration des deux solutions initiales est plus élevée. Trois séries de mesures pour 0,5, 0,75 et 1 mol.-g. par litre (fig. 47, tabl. 101 à 103).

Par suite, dans le domaine des concentrations étudiées, la combinaison équimoléculaire seule apparaît.

L'exemple précédent montre que l'un des caractères

basiques de la phénylhydrazine peut passer inaperçu par suite du voisinage du groupement phényle fixé sur l'azote correspondant. L'hydrogène fixé au même atome d'azote peut même prendre un caractère acide. En voici un exemple :

Pyridine—Phénylhydrazine. — Le p. i. s. s'abaisse toujours quand on passe de la solution de pyridine pure à la solution de phénylhydrazine pure, mais sa variation se fait suivant deux droites qui se coupent pour l'abscisse $x = 0,5$ en solutions équimoléculaires. Trois séries de mesures pour 0,5 ; 0,75 et 1 mol.-g. par litre (fig. 48, tabl. 104 à 106). La

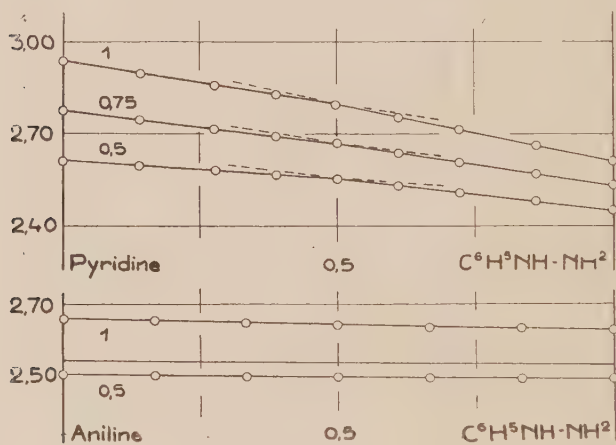


Fig. 48.

phénylhydrazine donne donc avec la pyridine une combinaison molécule à molécule.

Par contre, aucune combinaison n'est décelée si on remplace la pyridine par l'aniline. La variation du p. i. s. est linéaire (fig. 48). Deux séries de mesures, pour 0,5 et 1 mol.-g. par litre (tabl. 107 et 108).

On connaît des composés monométalliques de la phénylhydrazine : tout spécialement le dérivé sodé $C^6H^5NNaNH^2$ (Michaëlis) (80), (Titherley) (70), et un composé calcique (Erdmann et van der Smitten) (72).

La phénylhydrazine est purifiée par une distillation sous pression réduite, puis par deux congélations fractionnées. Le point d'ébullition normal est alors 241° .

Hydrazobenzène.

Dinitro 2,4 phénol-Hhydrazobenzène. — En solution benzénique équimoléculaire 0,125 mol.-g. par litre la variation

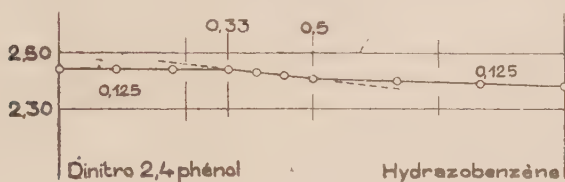


Fig. 49.

se fait suivant trois droites qui se coupent pour les abscisses $x = 0,33$ et $x = 0,5$ (fig. 49, tabl. 109).

Si l'on utilise des solutions non équimoléculaires, la courbe obtenue est encore formée de trois droites, mais les cassures se déplacent. Lorsque la solution d' α -dinitrophénol a une

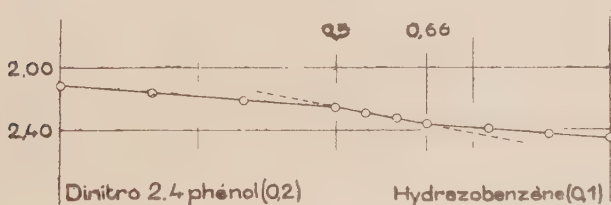


Fig. 50.

concentration (0,2) double de celle de l'hydrazobenzène (0,1), les cassures ont pour abscisses $x = 0,5$ et $x = 0,66$ (fig. 50, tabl. 110).

Ces faits s'accordent pour manifester l'existence en solution benzénique de deux combinaisons pratiquement non dissociées entre l'hydrazobenzène et l' α -dinitrophénol. L'une

renferme deux molécules d' α -dinitrophénol pour une molécule d'hydrazobenzène, l'autre renferme une molécule de chaque constituant.

L'hydrazobenzène se présente ainsi comme possédant deux fonctions basiques.

Pyridine—Hydrazobenzène. — En solution benzénique, l'hydrazobenzène donne un diagramme analogue au précé-

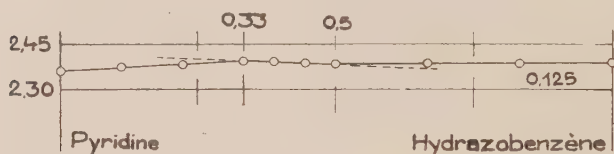


Fig. 51.

dent. La courbe est formée de trois droites qui se coupent aux points d'abscisses 0,33 et 0,5 en solutions équimoléculaires (fig. 51, tabl. 111) ou 0,5 et 0,66 si la solution de pyridine a une concentration (0,2) double de celle de la solution d'hydrazobenzène (0,1) (fig. 52, tabl. 112).

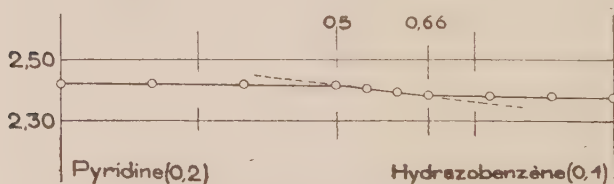


Fig. 52.

L'hydrazobenzène donne, par suite, deux combinaisons avec la pyridine, l'une molécule à molécule, l'autre renfermant deux molécules de pyridine pour une molécule d'hydrazobenzène. Ces combinaisons ne paraissent pas dissociées en solution benzénique.

L'hydrazobenzène présente ainsi par rapport à la pyridine deux caractères acides.

Schlenk et collaborateurs (81) ont préparé le composé

$C^6H^5NK-NKC^6H^5$ par substitution directe du métal à l'hydrogène. Ce composé subit une hydrolyse totale avec mise en liberté d'hydrazobenzène. Titherley (70) avait obtenu auparavant le composé sodé $C^6H^5NNa-NNaC^6H^5$ par action de l'amidure de sodium sur l'hydrazobenzène.

L'hydrazobenzène est recristallisé deux fois dans le benzène. Le point de fusion est alors de 126° - 127° . Le produit est utilisé immédiatement après sa purification.

Nitranilines.

Ces composés nous permettent d'apporter un nouvel exemple pour montrer l'influence d'un groupement substitué sur une fonction dont le caractère peut, par suite, s'effacer et même changer de nature.

m-Nitraniline. — On suit la variation du p. i. s. par l'addition d' α dinitrophénol. Le diagramme est formé de deux droites qui se coupent à l'abscisse $x = 0,5$ en solutions équimoléculaires. Deux séries de mesures (benzène) pour 0,1 et 0,125 mol.-g. par litre (fig. 53, tabl. 113 et 114).

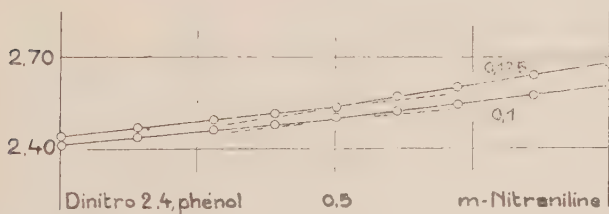


Fig. 53.

La *m*-nitraniline se comporte donc comme une base analogue à l'aniline (page 30, fig. 18) Toutefois le phénomène est moins accentué.

Si l'on remplace l' α -dinitrophénol par la pyridine, la variation du p. i. s. devient linéaire (fig. 54, tabl. 115 et 116).

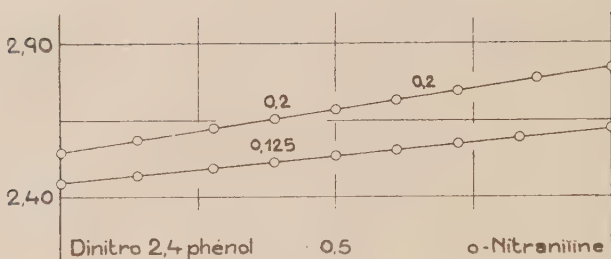


Fig. 54.

o-Nitraniline. — En solution benzénique le p. i. s. de l'*o*-nitraniline varie linéairement par addition d' α -dinitrophénol (fig. 55). Deux séries de mesures en solutions équimoléculaires pour 0,2 et 0,125 mol.-g. par litre. Tout se passe donc comme si l'*o*-nitraniline ne se combinait pas avec l' α -dinitrophénol (tabl. 117 et 118).

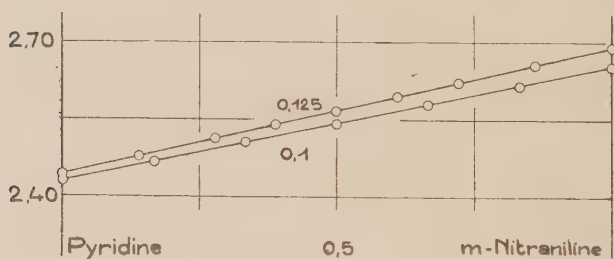


Fig. 55.

Nous avons vu (page 30) que l'aniline au contraire donne avec l' α -dinitrophénol une combinaison nettement caractérisée.

Si l'on remplace l' α -dinitrophénol par la pyridine, la variation du p. i. s. n'est plus linéaire; elle est représentée par deux droites se coupant pour l'abscisse $x = 0,5$ si les solutions initiales sont équimoléculaires. Trois séries de mesures pour 0,125; 0,2 et 0,33 mol.-g. par litre. Ce fait met en

évidence une combinaison d'addition, molécule à molécule (fig 56, tabl. 119 à 121).

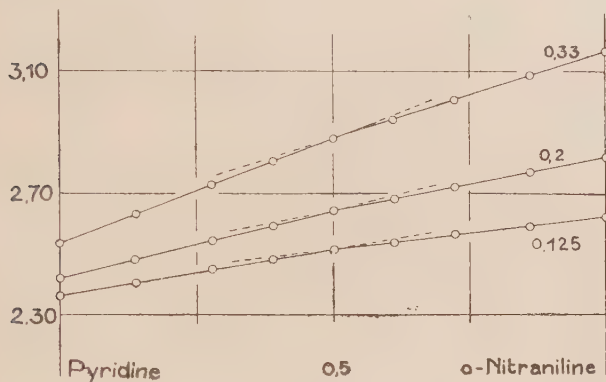


Fig. 56

D'après nos mesures, l'*o*-nitraniline et la *m*-nitraniline ont des caractères opposés en solution benzénique. La première se comporte comme acide et la seconde comme basique. Ces faits montrent que le groupement NO^2 a une influence prépondérante en position ortho, ce qui s'accorde avec les faits connus.

Remarque I. — Nous n'avons pas pu mettre en évidence une combinaison entre le nitrobenzène et la pyridine (page 8) ; l'acidité manifestée par l'*o*-nitraniline paraît donc due à la présence simultanée des groupements NO^2 et NH^2 . Il est assez logique de penser à l'intervention d'une forme tautomère, qui expliquerait de plus la grandeur anormale du moment électrique de l'*o*-nitraniline.

Remarque II. — Dans le cas des nitranilines, il est intéressant de constater que pour des concentrations égales (0,125 et 0,1 mol.-g. par litre) le p. i. s. de la solution du composé méta est supérieur à celui de la solution du composé ortho, alors que pour les toluidines on observe un phénomène inverse (page 37). Mais ce fait s'accorde aussi avec ce

que l'on sait par ailleurs sur les moments électriques de ces deux nitranilines : le moment de la *m*-nitraniline est en effet supérieur à celui de l'*o*-nitraniline (Debye et Sack) (82). On devait s'y attendre puisque les groupements NO^2 et NH^2 sont de signes contraires dans la classification de Williams (28), alors que les groupements NH^2 et CH^3 sont affectés du même signe.

L'*o* nitraniline est cristallisée deux fois, dans l'éther, puis dans le benzène. Le produit ainsi obtenu fond à 71° .

La *m*-nitraniline est cristallisée deux fois, dans l'alcool, puis dans l'éther. Le produit final fond à 114° .

DONNÉES NUMÉRIQUES

Les deux solutions primitives sont mélangées en conservant un volume total constant égal à 18 cm^3 .

En lisant les tableaux de gauche à droite, on trouve successivement : le numéro du tableau, le solvant, le premier corps dissous, sa concentration moléculaire, le p. i. s. de la solution primitive correspondante (colonne marquée 0). Les colonnes marquées 1 à 17 correspondent aux solutions mixtes renfermant 1 à 17 cm^3 de la seconde solution et 17 à 1 cm^3 de la première. La colonne marquée 18 donne le p. i. s. de la seconde solution primitive dont le nom du corps dissous est marqué dans la dernière colonne.

Si les deux solutions primitives sont équimoléculaires, la concentration moléculaire commune est donnée dans la quatrième colonne à gauche. Sinon, cette colonne donne seulement la concentration de la première solution primitive ; la concentration de la seconde est alors marquée à droite du nom du réactif correspondant.

Les mélanges ayant fait l'objet de mesures sont signalés par le signe *. Lorsque la variation du p. i. s. est rectiligne, seuls sont indiqués les p. i. s. relatifs à l'extrémité des tronçons rectilignes.

Le nom du solvant utilisé pour chaque série de mesures est indiqué par une seule lettre : B = benzène, C = cyclohexane, E = éther, T = tétrachlorure de carbone, S = sulfure de carbone.

				0	1	2	3	4	5	6
				—	—	—	—	—	—	—
1	B	Nitrobenzène	0,25	2,83		*			*	
2	B	Nitrométhane	0,55	2,92		*			*	
3	B	Triphényl- amine	0,2	2,32		*			*	
4	B	Tribenzyl- amine	0,1	2,30		*			*	
5	B	»	0,2	2,31		*			*	
6	B	$(C^6H^5)^2 = N -$ $N = (C^6H^5)^2$	0,1	2,32		*		*		*
7	B	»	0,1	2,32		*		*		*
8	B	Acétylacétate d'éthyle	0,5	2,87			*			*
9	B	Quinine	0,166	2,30		*		*		*
10	B	»	0,166	2,30		*		*		*
11	B	»	0,166	2,30		*		*		*
12	B	»	0,166	2,30		*		*		*
13	B	o-Nitrophénol	0,5	2,91		*			*	
14	B	»	0,75	3,23			*			*
15	B	»	1,0	3,55			*			*
16	T	»	1,0	3,51			*			*
17	T	»	1,5	4,14			*			*
18	B	α Dinitro- phénol	0,25	2,61		*			*	
19	B	»	0,125	2,44		*			*	
20	B	Phénol	0,5	2,50	*	*	*	*	*	2,50
21	B	»	1,0	2,72	*	*	*	*	*	2,72
22	B	»	1,5	3,01	*	*	*	*	*	3,01
23	B	»	1,75	3,15		*		*		3,15
24	B	»	2,0	3,32	*	*	*	*	*	3,32
25	B	»	1,0	2,72		*			*	
26	T	»	0,5	2,41	*	*	*	*	*	2,46
27	T	»	1,0	2,59	*	*	*	*	*	2,64
28	T	»	1,5	2,84	*	*	*	*	*	2,90
29	T	»	2,0	3,13	*	*	*	*	*	3,15
30	C	»	0,25	2,18		*		*		2,20
31	C	»	0,5	2,26		*		*		2,30
32	C	»	0,75	2,33	*	*	*	*	*	2,39
33	E	»	0,125	4,48		*		*		4,45

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
*		*		*		*			2,45	Pyridine
*		*		*		*			2,62	»
*		*		*		*			2,67	β-Dinitro- phénol
*		*		*		*			2,40	o-Nitro- phénol
*		*		*		*			2,53	»
*			*			*			2,54	α-Dinitro- phénol o,2
	*		*		*		*		2,42	Pyridine o,2
*	*	*	*		*		*		2,62	Pyridine
*			*			*			2,38	Phénol
*			*			*			2,34	β-Naphtol
*			*			*			2,49	o-Nitro- phénol
*			*			*			2,39	Pyridine
*		*		*		*			2,47	Aniline
*			*			*			2,55	»
*			*			*			2,65	»
*			*			*			2,64	»
*			*			*			2,83	»
2,59		*		*		*			2,37	»
2,43		*		*		*			2,33	»
	*		*		*		*		2,47	»
	*		*		*		*		2,65	»
	*		*		*		*		2,83	»
*			*			*			2,96	»
	*		*		*	*	*		3,05	»
2,64		*		*		*			2,47	Aniline o,5
*			*			*			2,45	Aniline
*			*			*			2,64	»
*			*			*			2,83	»
	*		*		*		*		3,03	»
*			*			*			2,19	»
*			*			*			2,28	»
*		*		*			*		2,36	»
*			*			*			4,42	»

				0	1	2	3	4	5	6
				—	—	—	—	—	—	—
34	E	Phénol	0,25	4,58		*		*		4,54
35	E	»	0,5	4,83		*		*		4,74
36	E	»	0,75	5,10		*		*		4,94
37	E	»	1,0	5,36		*		*		5,15
38	E	»	1,25	5,65		*		*		5,38
39	E	»	1,5	5,95			*			5,60
40	B	»	0,5	2,50		*			*	
41	B	»	1,0	2,72			*			*
42	B	»	1,5	3,01			*			*
43	B	o Nitrophénol	0,25	2,60		*			*	
44	B	»	0,5	2,91		*			*	
45	B	Phénol	0,5	2,50			*			*
46	B	»	1,0	2,72		*			*	
47	B	»	0,5	2,50			*			*
48	B	»	1,0	2,72		*			*	
49	B	»	0,5	2,50			*			*
50	B	»	1,0	2,72		*			*	
51	B	Ac acétique	0,25	2,31		*			*	
52	B	»	0,5	2,33		*			*	
53	S	»	0,25	2,65		*			*	
54	S	»	0,5	2,67		*			*	
55	E	Ac. benzoïque	0,25	4,37		*			*	
56	E	»	0,5	4,39		*			*	
57	B	o Nitrophénol	0,5	2,91			*			*
58	B	»	0,75	3,23			*			*
59	B	»	1,0	3,55		*			*	
60	T	»	1,0	3,51			*			*
61	T	»	1,5	4,14			*			*
62	B	β-Naphtol	0,25	2,37		*			*	
63	B	Pyrocatéchine	0,125	2,40			*			*
64	E	Diméthylglyoxime	0,1	4,39			*			*
65	E	Phloroglucine	0,25	4,90			*			*
66	B	Phénol	0,5	2,50	2,55	2,60	2,64	2,67	2,71	2,73
67	B	»	1,0	2,72	2,80	2,88	2,96	3,03	3,10	3,17
68	B	»	1,5	3,01	3,18		3,33	3,45		3,56

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
*	*			*			*			4,50	Aniline
*	*			*			*			4,67	»
*	*			*			*			4,84	»
*	*			*			*			5,00	»
*	*			*			*			5,19	»
*	*			*			*			5,38	»
*			*		*			*		2,45	Diméthyl- aniline
*	*			*			*			2,62	»
*	*			*			*			2,80	»
2,47			*		*			*		2,36	»
2,66			*		*			*		2,45	»
2,50				*			*			2,44	o-Toluidine
2,72			*		*			*		2,60	»
2,47				*			*			2,36	m-Toluidine
2,66			*		*			*		2,46	»
2,45				*			*			2,33	p-Toluidine
2,64			*		*			*		2,38	»
2,42	*		*	*		*			*	2,45	Pyridine
2,56	*		*	*		*			*	2,62	»
2,77			*		*			*		2,79	»
2,91			*		*			*		2,96	»
4,43			*		*			*		4,53	»
4,52			*		*			*		4,74	»
2,79				*			*			2,62	»
3,04				*			*			2,78	»
3,30			*		*			*		2,94	»
3,27				*			*			2,92	»
3,79				*			*			3,26	»
2,45			*		*			*		2,45	»
*	*	*	*	2,42		*			*	2,36	»
*	*	*	*	4,39		*			*	4,41	»
*		*		4,71	*	4,62	*		*	4,53	»
2,78	2,77			2,76	2,75	2,72	2,70	2,67	2,65	2,62	»
3,25	3,24	3,22		3,19	3,15	3,12	3,07	3,03	2,99	2,94	»
3,65	3,62			3,56		3,50	3,43		3,35	3,28	»

				0	1	2	3	4	5	6
				—	—	—	—	—	—	—
69	B	Pyridine	0,05	2,32			*			*
70	B	»	0,01	2,35			*			*
71	B	»	0,2	2,42			*		*	
72	B	»	0,25	2,45		*			*	
73	B	»	0,5	2,62		*			*	
74	B	α -Dinitrophénol	0,166	2,50		*			*	
75	B	»	0,25	2,61		*			*	
76	E	Pyridine	0,125	4,42		*			*	
77	E	»	0,25	4,53		*			*	
78	E	o-Nitrophénol	0,125	4,55		*				*
79	E	»	0,25	4,76		*			*	
80	B	Phénol	0,25	2,39		*		*		*
81	B	»	0,5	2,50		*		*		*
82	B	α -Dinitrophénol	0,166	2,50		*		*		2,55
83	E	o-Nitrophénol	0,1	4,51		*		*		4,48
84	B	»	0,1	2,40		*		*		2,38
85	B	»	0,125	2,44		*		*		2,41
86	B	»	0,166	2,49		*		*		2,45
87	B	α -Dinitrophénol	0,066	2,37		*		*		2,34
88	B	»	0,166	2,50		*		*		*
89	B	»	0,25	2,61		*		*		*
90	B	Phénol	0,25	2,39		2,42		2,44		2,46
91	B	»	0,5	2,50	2,54	2,58	2,61	2,64	2,66	2,67
92	B	»	0,75	2,60		2,74		2,83		2,88
93	B	o-Nitrophénol	0,2	2,53		*			*	
94	B	»	0,5	2,91		*			*	
95	B	Phénol	0,5	2,50		*				*
96	B	»	0,75	2,60		*				*
97	B	Pyridine	0,5	2,62		*			*	
98	B	»	0,75	2,78		*			*	
99	B	α -Dinitrophénol	0,166	2,50		*		*		2,46
100	B	»	0,25	2,61		*		*		2,55
101	B	o-Nitrophénol	0,25	2,60		*		*		*
102	B	»	0,5	2,91		*		*		*

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
2,30			*			*			2,30	Triphényl- méthane 0,05
*			2,31	*	*	*			2,30	» 0,05
	*		*		2,31	*	*	*	2,30	» 0,06
2,45		*		*		*	*		2,38	Pyrrol
2,62		*		*		*	*		2,48	»
*		*		*		*	*		2,35	»
*		*		*		*	*		2,38	»
4,45		*		*		*	*		4,39	Ac. anthra- nilique
4,56		*		*		*	*		4,42	»
*			*			*	*		4,39	»
*		*		*		*	*		4,42	»
2,46			*		*		*		2,42	Quinoléine
2,64	*		*		*		*		2,56	»
2,45			*			*	*		2,43	Phénazine
4,43			*			*	*		4,43	Benzidine
2,37		*		*		*	*		2,31	Azobenzène
2,40			*			*	*		2,32	»
2,44			*			*	*		2,33	»
2,34		*		*		*	*		2,30	»
2,46			*		*		*		2,38	Azoxybenzène
2,54			*		*		*		2,42	»
2,47	2,46		2,43		2,41		2,38		2,35	Pipéridine
2,66	2,64		2,59	2,56	2,53	2,49	2,46	2,43	2,40	»
2,87	2,83		2,77		2,67		2,56		2,45	»
2,41		*		*		*	*		2,33	Diphényl- amine
2,60		*		*		*	*		2,40	»
*			*			*	*		2,40	»
*			*			*	*		2,45	»
2,53		*		*		*	*		2,40	»
2,65		*		*	1	*	*		2,45	»
2,42			*			*	*		2,34	Phényl- hydrazine
2,47			*			*	*		2,36	»
2,49		*		*		*	*		2,36	»
2,70		*		*		*	*		2,45	»

				0	1	2	3	4	5	6
				—	—	—	—	—	—	—
103	B	o-Nitrophénol	0,75	3,23		*		*		*
104	B	Pyridine	0,5	2,62			*		*	
105	B	»	0,75	2,78			*		*	
106	B	»	1,0	2,94			*		*	
107	B	Aniline	0,5	2,47			*			*
108	B	»	1,0	2,65			*			*
109	B	α -Dinitrophénol	0,125	2,44		*		*		2,44
110	B	»	0,2	2,54			*			*
111	B	Pyridine	0,125	2,36		*		*		2,39
112	B	»	0,2	2,42			*			*
113	B	α -Dinitrophénol	0,1	2,41			*		*	
114	B	»	0,125	2,44			*		*	
115	B	Pyridine	0,1	2,35			*			*
116	B	»	0,125	2,36			*		*	
117	B	α -Dinitrophénol	0,125	2,44			*		*	
118	B	»	0,2	2,54			*		*	
119	B	Pyridine	0,125	2,36			*		*	
120	B	»	0,2	2,42			*		*	
121	B	»	0,33	2,50			*		*	

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
2,90		*		*		*			2,53	Phényl- hydrazine
2,55		*		*		*			2,45	»
2,67		*		*		*			2,53	»
2,80		*		*		*			2,61	»
*			*			*			2,45	»
*			*			*			2,61	»
2,41			*			*			2,38	Hydrazo- benzène 0,125
2,47	*	*	2,41		*		*		2,37	» 0,1
2,38			*			*			2,38	» 0,125
2,41	*	*	2,38		*		*		2,37	» 0,1
2,50		*		*		*			2,60	m-Nitraniline
2,53		*		*		*			2,68	»
*			*			*			2,60	»
*		*		*		*			2,68	»
*		*		*		*			2,62	o-Nitraniline
*		*		*		*			2,82	»
2,51		*		*		*			2,62	»
2,64		*		*		*			2,82	»
2,88		*		*		*			3,17	»

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

J'ai utilisé la mesure du p. i. s. pour suivre des réactions entre deux composés organiques en solution organique.

L'amélioration progressive de la méthode de mesure décrite initialement par mon maître M. A. Chrétien m'a permis d'étendre mes recherches à des réactions délicates qui auraient passé complètement inaperçues, en faisant appel à une propriété physique moins sensible et moins efficace que le p. i. s.

J'ai conservé le galvanomètre comme détecteur avec détermination graphique de l'équilibre du pont.

J'ai adopté une excitation par influence à fréquence sinusoïdale ; la détection se fait de même par influence. Le pont est ainsi isolé électriquement. Un système de compensation permet d'éliminer les perturbations causées par les conductibilités des solutions étudiées.

L'emploi d'un condensateur étalon à variation rectiligne de capacité, construit spécialement, assure la symétrie des courbes déviation-capacité, ce qui réduit considérablement l'indétermination de l'équilibre du pont.

Ce travail est limité à la recherche de caractères acides ou de caractères basiques en Chimie organique. Dans le premier cas, le réactif adopté est l'aniline ou la pyridine. Dans le second, le réactif est le phénol, l'*o*-nitrophénol, et plus rarement le dinitro 2,4-phénol. Le solvant est généralement le benzène. On utilise aussi le tétrachlorure de carbone, l'éther, et parfois le cyclohexane ou le sulfure de carbone.

Dans les limites des concentrations utilisées, le p. i. s. est une propriété additive par rapport aux solutions primitives

considérées comme constituants simples. La variation du p. i. s. est donc utilisable pour trouver la concentration maximum des complexes et par suite pour déterminer leur formule. Les diagrammes obtenus sont tous formés de droites sauf deux exceptions; par conséquent les courbes traduisant la variation du p. i. s. donnent les mêmes indications que les courbes des écarts à la règle des mélanges.

Caractères acides. — Une combinaison molécule à molécule est mise en évidence entre les corps suivants :

dinitro 2,4 phénol et aniline,
o-nitrophénol et diméthylaniline,
phénol et o-toluidine,
phénol et m-toluidine,
phénol et p-toluidine.

Pour le phénol et l'aniline la combinaison 1,1 n'apparaît pas, mais l'existence d'une combinaison renfermant deux mol.-g. de phénol pour une mol.-g. d'aniline est caractérisée dans différents solvants : benzène, tétrachlorure de carbone, éther, cyclohexane et même pétrole lampant. Des mesures cryoscopiques montrent que la formule est $2C^6H^5OH$, $C^6H^5NH^2$.

Par contre aucune combinaison n'est mise en évidence entre le phénol et la diméthylaniline, l'o-nitrophénol ou le β -naphтол et l'aniline.

Une combinaison molécule à molécule est encore mise en évidence en solution organique entre la pyridine et les corps suivants :

acide acétique,
acide benzoïque,
o-nitrophénol,
 β naphтол,
triphénylméthane,
pyrrol,
acide anthranilique.

Une seule combinaison est décelée entre la pyrocatéchine et la pyridine; elle renferme deux mol.-g. de pyridine pour une mol.-g. de pyrocatéchine.

Un résultat analogue est obtenu avec la diméthylglyoxime.

Si l'on considère la pyrocatéchine et la diméthylglyoxime comme des diacides, la première acidité n'est donc pas manifestée.

Avec la phloroglucine, deux combinaisons apparaissent. Elles renferment pour une mol.-g. de phloroglucine deux mol.-g. de pyridine ou trois. Ici encore le composé 1,1 n'apparaît pas.

Caractères basiques. — La quinoléine et l'azoxybenzène présentent chacun un caractère basique : la quinoléine en présence de phénol, et l'azoxybenzène en présence de dinitro 2,4 phénol. Dans les deux cas, une combinaison équimoléculaire est mise en évidence en solution benzénique.

La phénazine, la benzidine et l'azobenzène montrent deux caractères basiques. Chacune des deux combinaisons correspondantes est décelée en solution organique; l'*o*-nitrophénol ou le dinitro 2,4 phénol servent de réactifs. L'une des combinaisons est molécule à molécule; l'autre renferme deux mol.-g. de nitrophénol pour une mol.-g. de base azotée.

Le phénol et la pyridine donnent un diagramme particulier; la variation du p. i. s. n'est plus représentée par une droite ou par plusieurs tronçons rectilignes, mais par une courbe présentant un maximum, dont la position dépend de la concentration en solutions équimoléculaires. La courbe des écarts à la règle des mélanges présente la même anomalie. Les faits observés sont compatibles avec l'existence, en solution benzénique, d'une combinaison molécule à molécule entre le phénol et la pyridine, qui ne serait pas dissociée dans le domaine des concentrations considérées, d'après un travail antérieur de Hatcher et Skirrow, et avec l'intervention

d'une réaction équilibrée entre la combinaison 1,1 et le phénol donnant naissance au composé $2C^6H^5OH$, $1C^5H^5N$.

La pipéridine et le phénol donnent un diagramme analogue à celui du couple pyridine-phénol, que j'ai interprété de la même manière.

Caractères acides et caractères basiques. — Une combinaison molécule à molécule apparaît en solution benzénique entre la diphenylamine et l'*o*-nitrophénol ou la pyridine.

La phénylhydrazine se combine de même, molécule à molécule, à l'*o*-nitrophénol ou à la pyridine. Elle donne de plus avec le dinitro 2,4 phénol une combinaison de formule $C^6H^5NHNH^2$, $2C^6H^3(NO^2)^2OH$.

L'hydrazobenzène donne aussi une combinaison équimoléculaire avec le dinitro 2,4 phénol ou la pyridine. Il donne en plus, dans les deux cas, une combinaison renfermant une mol.-g. d'hydrazobenzène pour deux mol.-g. de réactif.

L'ortho et la métanitriline montrent l'influence d'un second groupement substitué et celle de la position qu'il occupe par rapport au premier.

La *m*-nitriline présente un caractère basique seulement. Elle donne un composé équimoléculaire avec le dinitro 2,4 phénol et ne se combine pas avec la pyridine.

L'*o*-nitriline apparaît au contraire comme acide seulement. Un composé équimoléculaire est décelé avec la pyridine, et rien n'apparaît avec le dinitro 2,4 phénol.

La variation du pouvoir inducteur spécifique apparaît ainsi comme susceptible de déceler l'existence en solution organique de réactions entre deux corps organiques.

Le p. i. s. peut donc être ajouté en bonne place aux nombreuses propriétés physiques, de valeurs d'ailleurs très inégales pour le but proposé, dont la mesure est utilisable pour l'étude des réactions chimiques en solution.

BIBLIOGRAPHIE

1. CHRÉTIEN (A.). — *C. R.*, **192** (1931), 1385.
2. JOB (P.). — *Ann. Chimie* [10], **9** (1928), 113.
3. SILBERSTEIN (L.). — *Wied. Ann.*, **56** (1895), 661.
4. ROLLINSKI (J.). — *Phys. Zeitschr.*, **29** (1928), 659.
5. WILLIAMS (J.) et KRCHMA (J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **48** (1926), 1888.
6. EGGERS (H.). — *J. Phys. Chem.*, **8** (1904), 14.
7. SCHLUNDT (H.). — *J. Phys. Chem.*, **5** (1901), 157 et 503.
8. SMITH (P.). — *Proc. Roy. Soc. London, A*, **136** (1932), 256.
9. BILTRIS (A.). — *Bull. Acad. Roy. Belg.* [3], **35** (1898), 44 (*Centr. trabl.*, **1** (1898), 887).
10. JACKSON (L.) et OENLAGER (G.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **18** (1896), 19.
11. MEYER (K.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42** (1909), 1151.
12. CHRÉTIEN (A.) et LAURENT (P.). — *C. R.* **199** (1934), 639.
13. NERNST. — *Z. Phys. Chem.*, **14** (1894), 622.
14. KREMANN (R.) et RHODINIS (O.). — *Monatsh.*, **27** (1906), 136.
15. KREMANN (R.). — *Monatsh.*, **27** (1906), 629.
16. KREMANN (R.) et WENZIG (M.). — *Monatsh.*, **38** (1917), 479.
17. BRAMLEY (A.). — *J. Chem. Soc.*, **109** (1916), 434.
18. HATCHER (W.) et SKIRROW (F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **39** (1917), 1939.
19. PUSCHIN (N.) et MATAVULJ (P.). — *Z. Phys. Chem.*, **A**, **158** (1932), 290.
20. PUSCHIN (N.) et SLADOVIC (L.). — *J. Chem. Soc.*, **133** (1928), 2474.
21. KREMANN (R.) et PETRITSCHKE (B.). — *Monatsh.*, **38** (1917), 388.
22. KREMANN (R.) et STROHSCHNEIDER (W.). — *Monatsh.*, **39** (1918), 505.
23. GRIMM (H.), GÜNTHER (M.) et TITTUS (H.). — *Z. Phys. Chem.*, **B**, **14** (1931), 189.
24. HRYNKOVSKY (K.) et SZMYTOVNA (M.). — *Z. Phys. Chem.*, **A**, **171** (1934), 234.
25. DYSON (G.). — *J. Chem. Soc.*, **43** (1883), 468.
26. KREMANN (R.). — *Monatsh.*, **27** (1906), 91.
27. KURSANOFF (N.), cité par OSTROMISLENSKI. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40** (1907), 4973, note 2.

28. WILLIAMS (J.). — *Phys. Zeitschr.*, **29** (1928), 683.
29. PUSCHIN (N.) et RIKOVSKI (I.). — *Z. Phys. Chem.*, A, **161** (1932), 338.
30. BECKMANN (E.). — *Z. Phys. Chem.*, **6** (1890), 437.
31. BECKMANN (E.). — *Z. Phys. Chem.*, **22** (1897), 609.
32. NERNST. — *Z. Phys. Chem.*, **8** (1891), 110.
33. TURNER (S.) et ENGLISH (S.). — *J. Chem. Soc.*, **105** (1914), 1786.
34. BAYER (A.) et WILLIGER (W.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **35** (1902), 1208.
35. PETRENKO-KRITSCHENKO (P.) et KASANEZKY (P.). — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **33** (1900), 856.
36. TIEMANN (F.) et WILL (W.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **14** (1881), 954.
37. CORNEC (E.). — *Ann. Chim.*, **29** (1913), 490.
38. DEBYE (P.). — *Handb. der Radiologie*, **6** (1925), 633.
39. LANGE (Mlle.). — *Zeitschr. f. Physik*, **33** (1925), 169.
40. KÉKULÉ (A.) et FRANCHIMONT (A.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **5** (1872), 907.
41. HANRIOT (M.) et DE SAINT-PIERRE (O.). — *Bull. Soc. Chim. France*, [3], **1** (1889), 774.
42. WERNER (A.) et SUMMERER (A.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **39**, (1909), 1289.
43. HARTLEY (H.) et THOMAS (N.). — *J. Chem. Soc.*, **89** (1906), 1027.
44. LUBAVIN (N.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **2** (1869), 100.
45. BELL (A.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **11** (1878), 1810.
46. REYNOLDS (E.). — *J. Chem. Soc.*, **95** (1909), 506.
47. CIAMICIAN (G.) et DENNSTEDT (M.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **19** (1886), 173.
48. SUIDA (W.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **41** (1908), 1910.
49. SUIDA (W.). — *J. prakt. Chem.*, **83** (1911), 234.
50. BEVERIDGE (H.). — *Proc. Roy. Soc. Edimbourg*, **29** (1909), 648.
51. RAÏKOW (P.) et SCHTARBANOV (P.). — *Chem. Zeit.*, **25** (1901), 262.
52. HOFMANN (K.), METZLER (A.) et HÖBOLD (K.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **43** (1910), 1080.
53. ZEREWITINOFF (T.) et OSTROMISSENSKY (I.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **44** (1911), 2403.
54. SCHULZ (G.) et FLACHSLANDER (J.). — *J. prakt. chem.*, **66** (1902), 153.
55. DOLLINGER (J.). — *Monatsh*, **31** (1910), 648.
56. WILLSTÄTTER (R.) et KALB (L.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **38**, (1905), 1239.
57. KORCZINSKI (A.). — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **41** (1908), 4379.

58. EPHRAÏM (F.) et HOCHULI (E.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **48** (1915), 629.
59. SCHMIDT (G.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **5** (1872), 1170.
60. PUSCHIN (N.) et RIKOVSKI (I.). — *Z. Phys. Chem.*, A, **158** (1932), 292, note 1.
61. ROSENHEIM (O.) et SCHIDROWITZ (P.). — *J. Chem. Soc.*, **73** (1898), 143.
62. GABRIEL (S.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **25** (1892), 421.
63. FREUNDLICH (H.) et RICHARDS (M.). — *Z. Phys. Chem.*, A, **79** (1912), 686.
64. HAUSDÖRFER (A.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23** (1890), 1961.
65. NORTON (T.) et WESTENHOFF (J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **10** (1888), 135.
66. KREMANN (R.) et SCHADINGER (R.). — *Monatsh.*, **40** (1919), 35.
67. HOFMANN (A. W.). — *Ann.* **132** (1864), 164.
68. BISCHOF (C.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **31** (1898), 2678.
69. DEBYE (P.). — *Polare Molekeln*. Hirzel, Leipzig (1929).
70. TITHERLEY (A.). — *J. Chem. Soc.*, **71** (1897), 460.
71. MERZ et WEITH, cités par HAUSSERMANN. — *J. prakt. Chem.*, **58**, (1898), 367.
72. ERDMANN (H.) et VAN DER SMISSEN (H.). — *Ann.* **361** (1908), 55.
73. SCHLENK (W.) et HOLZ (J.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **50** (1917), 276.
74. PHILIP (J.). — *J. Chem. Soc.*, **83** (1903), 819.
75. TRIFINOV (N.) et TCHERBOW (S.). — *Chem Zentralbl.*, II (1929), 1284.
76. DE VRIES (H.). — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **27** (1894), 1521.
77. LOCKEMANN (G.) et WEININGER (E.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **41** (1908), 3103.
78. THIEME (B.). — *Ann.*, **272** (1893), 211.
79. MOITESSIER (J.). — *C. R.*, **124** (1897), 1306.
80. MICHAELIS (A.). — *B. dtsch. chem. Ges.*, **19** (1886), 2448.
81. SCHLENK (W.), APPENRODT (J.), MICHAEL (A.) et THAL (A.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **47** (1914), 485.
82. DEBYE (P.) et SACK (H.). — *Tables annuelles. Constantes diélectriques, moments électriques* Paris, Hermann (1937).
83. GOLDSCHMIDT (S.) et NAGEL (F.). — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **64** (1931), 1744.
84. CHRÉTIEN (A.) et LAURENT (P.). — *C. R.*, **192** (1931), 1385.
85. LAURENT (P.). — *C. R.*, **199** (1934), 582.
86. LAURENT (P.). — *C. R.*, **201** (1935), 554.
-

SOMMAIRE

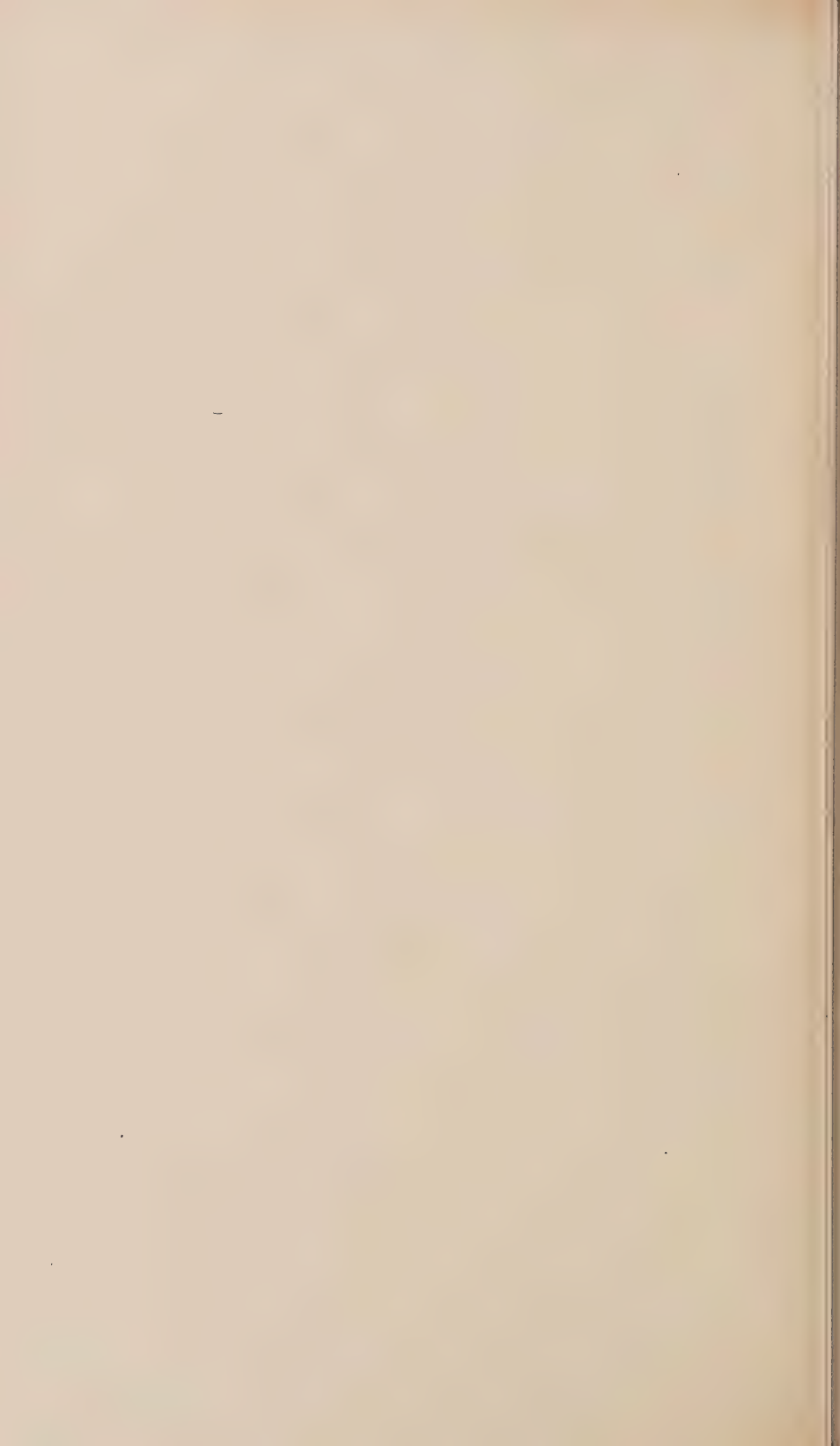
	Pages
Introduction	I

PREMIÈRE PARTIE.

Chapitre premier. — <i>Le p. i. s. est utilisable pour la méthode des variations continues.</i>	4
Cas de mélanges binaires	4
Cas de mélanges ternaires	7
Exemples de variations rectilignes	8
Chapitre II. — <i>Méthode de mesure</i>	13
Capacités	13
Les résistances	14
Excitation	15
Le système de détection	16
Le système de compensation	17
Les contacts	19
Pratique des mesures	19
Précision des résultats	22
Purification des solvants	26
Purification des réactifs	28

DEUXIÈME PARTIE.

Chapitre premier. — <i>Caractères acides</i>	29
Réactif : aniline et bases analogues	29
Réactif : pyridine	38
Chapitre II. — <i>Caractères basiques</i>	54
Chapitre III. — <i>Caractères acides et caractères basiques.</i>	61
Données numériques	73
Résumé et conclusions	82
Bibliographie.	86



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Recherches expérimentales
sur le paramagnétisme
du chlorure de nickel sublimé.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 mai 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

G. ROUSSY.

